

実験家向けの多極子入門

明治大学 理工学部 物理学科 柳 有起

1 はじめに

球対称ポテンシャル中では方位量子数 (軌道角運動量) l の状態は $2l + 1$ 重に縮退する。結晶中では回転対称性は失われるが、結晶の対称性が高い場合には軌道縮退が部分的に残り、軌道自由度が活性となる。そのため、軌道縮退の大きい d 電子系 ($l = 2$) や f 電子系 ($l = 3$) では強い電子間相互作用によって、スピン自由度と軌道自由度が複雑に絡まりあった豊かな物性がしばしば現れる。

スピン自由度による磁荷分布の異方性、軌道自由度による電荷・磁荷分布の異方性は多極子という概念によって統一的に記述され、電荷分布の異方性は電気多極子、磁荷分布の異方性は磁気多極子と呼ばれる。近年、磁気八極子秩序、電気十六極子秩序、磁気三十二極子秩序といった高次多極子秩序の可能性が提案され、実験・理論の両面から盛んに研究されている。また、電子の持つ遍歴的側面と多極子との関係も興味を持たれている問題の一つである。特に、幾つかの物質群で発見された多極子秩序相近傍における超伝導は、スピン揺らぎとは異なる高次の多極子揺らぎや励起子を媒介とした超伝導発現機構を示唆するものであり、近年精力的に研究されている。

本稿では2節で局在系、3節で遍歴系における多極子に関する解説を行う。局在系に関する多極子に関しては既に優れたレビューや日本語の解説が数多く存在するため [1-16]、遍歴系に関する記述に重点を置いた。2.1 小節で各イオンにおける電子状態の記述方法、 LS 結合描像と $j-j$ 結合描像について述べる。特に、 LS 結合描像における基底多重項について具体例を示す。2.2 小節で多極子演算子を定義する。2.3 小節で Wigner-Eckart の定理とその応用である Stevens の等価演算子法を導入することで、多極子演算子の行列要素の計算が簡略化されることを説明する。2.4 小節では、群論について簡単に復習し、どのような多極子がいかなる場合に活性となるかについて述べる。3.1 小節で遍歴系の秩序変数を定義するとともに、呼称について簡単に整理する。多軌道系に移る準備として、単一軌道模型の遍歴磁性について3.2 小節で復習し、3.3 小節で一般的な多軌道遍歴電子模型を導入する。例として、ミニマル模型である2軌道模型の具体的な解析を3.4 小節で行い、3.5 小節では多極子揺らぎと超伝導の関係について述べる。3.6 小節で最近の研究として第一原理計算からの模型構築を利用したアプローチについて紹介する。

2 局在系における多極子

2.1 基底多重項： LS 結合描像と $j-j$ 結合描像

d 電子系や f 電子系では軌道自由度のため状態数が大きくなる。例えば f 電子がサイトあたり n 個、サイト数が N_L 個の系では、全状態数は $(14C_n)^{N_L}$ 個である。これら全ての状態をまともに取り扱うことは実際上難しい。そのため、電子間相互作用 (U) やスピン軌道相互作用 (λ) の大きさに応じて、状態空間を低エネルギー部分に制限することが必要となる。その代表的な方法として LS 結合描像と $j-j$ 結合描像があり、前者は、 $U \gg \lambda$ 、後者は、 $U \ll \lambda$ の極限を出発点とする描像である。

LS 結合描像では、最初に U によるエネルギー利得を最大化し、次にスピン軌道相互作用によるエネルギーを最大化する電子配置が基底多重項となる。すなわち Hund 則に従い、

$$\textcircled{1} \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i \text{ を最大化}$$

$$\textcircled{2} \quad \textcircled{1} \text{ の条件下で、} \mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i \text{ を最大化}$$

するように電子を配置する。これらの状態の内、

$$\textcircled{3} \quad \text{スピン軌道相互作用 } \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \text{ のエネルギー利得を最大化}$$

する $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が基底多重項となる。 f 電子数 $n \leq 7$ のときは $\lambda > 0$ であるため $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ が、 $n > 7$ では $\lambda < 0$ であるため $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が基底多重項となる。例えば、 f^1, f^{13}, f^2, f^{12} 状態の基底多重項はそれぞれ、($S = 1/2, L = 3$,

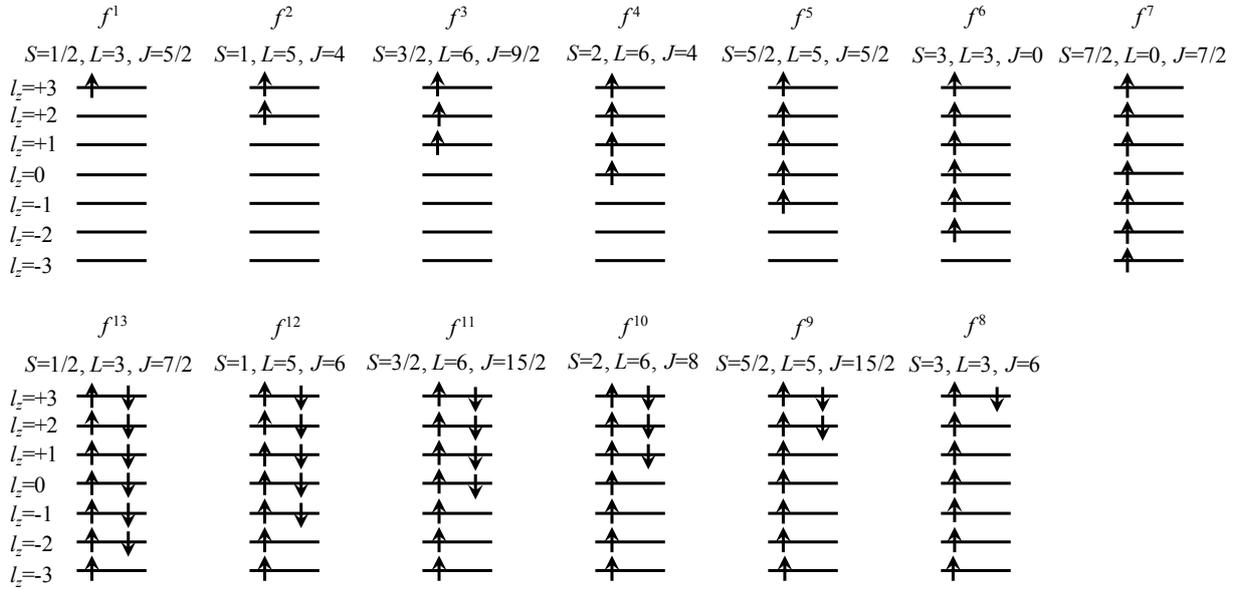


図 1: LS 結合描像における電子配置の模式図。

$J = 5/2$), ($S = 1/2, L = 3, J = 7/2$), ($S = 1, L = 5, J = 4$), ($S = 1, L = 5, J = 6$) である。図 1 に基底多重項の模式図を示しておく。

j - j 結合描像では初めに λ の効果を取り入れる。このとき 1 電子の全角運動量 $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ が良い量子数となり、1 電子状態は $j = 5/2, 7/2$ に分裂する。 $n < 7$ のとき $j = 7/2$ を捨て、 $n \geq 7$ のとき $j = 5/2$ は完全に占有されたものとする¹。

希土類化合物では、基本的に $U \gg \lambda$ が成り立つので LS 結合描像の方が良いことが多い。一方、アクチノイド系では遍歴性が強い物質も存在するため LS 結合描像が良いとは一概に言えない。また、 LS 結合描像では多体状態を出発点としているため、多極子交換相互作用の微視的な導出等が難しい。一方、 j - j 結合描像では 1 電子状態を出発点としているため遍歴系のモデルとの接続が良く、交換相互作用の微視的導出も幾つかのモデルで具体的に行われている [5]。

本稿では、局在系に対しては LS 結合描像の立場で議論を進める。

2.2 多極子演算子の定義

軌道角運動量の大きい波動関数が電荷・磁荷分布の異方性を内包していることを視覚的に見てみよう。簡単のため以下では 1 電子状態に話を限る。

図 2 (a) に s 軌道の波動関数の電荷分布・磁荷分布を示す。 s 軌道は軌道角運動量 $l = 0$ であるため、電荷分布は球対称になっている。一方、磁荷分布はスピン角運動量 $s = 1/2$ によって異方的な分布になっている。図示された 2 状態が縮退している場合両者が等確率で実現し、熱平均された磁荷分布は等方的になる。外部磁場や相転移による内部場が生ずると両者の縮退が解け、熱平均された磁荷分布は異方的になる。

図 2 (b) に d 軌道の 1 電子状態の電荷分布を示す。 $3d$ 電子などスピン軌道相互作用が小さい場合には、立方調和関数で表示するのがしばしば便利である。 s 軌道の場合と異なり各波動関数の電荷分布が異方的になっている。そのため、全ての状態が縮退していれば熱平均された電荷分布は等方的であるが、相転移によって縮退が解ければ、熱平均された電荷分布は異方的になる。

これら電荷・磁荷分布を特徴づけるためには、次のように球面調和関数に射影して考えるのが良い。

$$\rho_e(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\ell m} (2\ell + 1) \frac{Q_{\ell m}}{e \langle r^\ell \rangle} Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \rho_m(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\ell m} (2\ell + 1) \frac{M_{\ell m}}{\mu_B \langle r^{\ell-1} \rangle} Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (1)$$

このとき、 $Q_{\ell m}$, $M_{\ell m}$ はそれぞれ電気多極子演算子、磁気多極子演算子と呼ばれ、次のように与えられる。

$$Q_{\ell m} = \int d\mathbf{r} r^\ell Z_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{r}}) = e \sum_{j=1}^n r_j^\ell Z_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{r}}_j), \quad M_{\ell m} = \mu_B \sum_{j=1}^n \left(\frac{2\ell_j}{\ell + 1} + 2s_j \right) \cdot \nabla_j (r_j^\ell Z_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{r}}_j)). \quad (2)$$

¹ $n < 7$ のとき $j = 7/2$ を完全に捨ててしまうと問題が生ずることもある。例えば $n = 2$ のとき、立方晶においてどのような結晶場パラメータに対しても Γ_3 は基底状態とならない [17]。

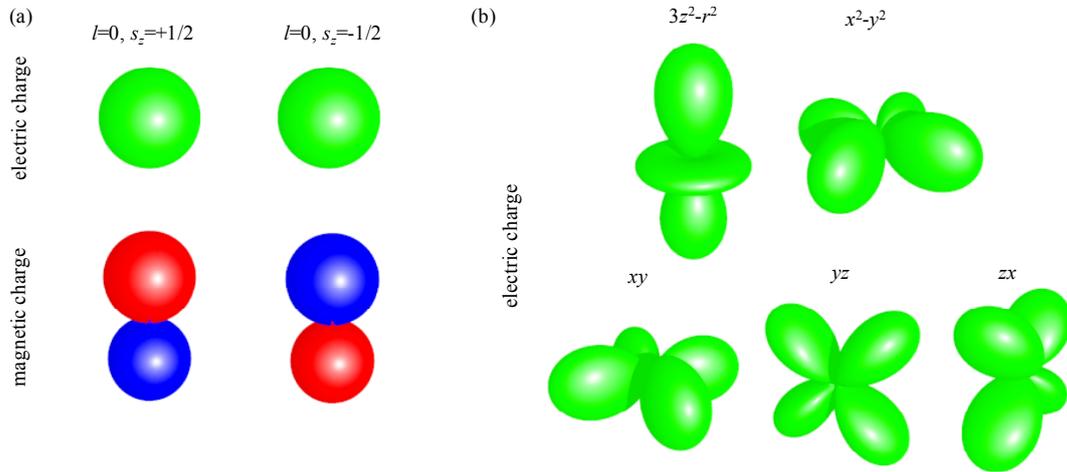


図 2: (a) s 軌道の電荷・磁荷分布。(b) d 軌道 (立方調和関数) の電荷分布。

多極子は l の値に応じて 2^l 極子と名前が付いている。つまり、 $l = 0$ から l の昇順で、単極子 (monopole)、双極子 (dipole)、四極子 (quadrupole)、八極子 (octupole)、十六極子 (hexadecapole)、三十二極子 (dotriacontapole, triakontadipole)、... と呼ばれる。多極子秩序が実現すると多極子演算子の熱平均が有限となる。

2.3 Wigner-Eckart の定理・等価演算子法

前小節で多極子演算子 $Q_{\ell m}$, $M_{\ell m}$ を定義した。この演算子の行列要素を前々小節で導入した基底多重項の波動関数で求める必要がある。しかしながら、 f^n 配置における基底多重項の波動関数は n 体の Slater 行列式の線形結合となっているため、 $Q_{\ell m}$, $M_{\ell m}$ の行列要素の計算はかなり煩雑なものとなる。これを簡単に行うための処方箋として Wigner-Eckart の定理の応用である Stevens の等価演算子法がある [18, 19]。

$2k + 1$ 個の成分を持った演算子 $\mathbf{T}^{(k)} = \{T_q^{(k)}\}$ ($q = -k, -k + 1, \dots, k$) が次の関係式を満たすとする。

$$[J_z, T_q^{(k)}] = qT_q^{(k)}, \quad (3)$$

$$[J_{\pm}, T_q^{(k)}] = \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)}T_{q \pm 1}^{(k)}. \quad (4)$$

このとき、 $\mathbf{T}^{(k)}$ を階数 k の既約テンソル演算子と呼ぶ。1 階の演算子はベクトル量で、 $r_1^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy)$, $r_0^{(1)} = z$, $r_{-1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy)$, などとすると上記の関係を満たすため、これは 1 階の既約テンソル演算子である。一方、 $J_1^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x + iJ_y)$, $J_0^{(1)} = J_z$, $J_{-1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x - iJ_y)$, と置いてもやはり上の交換関係を満たすため、これも 1 階の既約テンソル演算子といえる。

Wigner-Eckart の定理から、 $T_q^{(k)}$ の行列要素は次のように書くことができる。

$$\langle JM|T_q^{(k)}|J'M'\rangle = \langle J||T^{(k)}||J'\rangle \frac{\langle JM|J'M'kq\rangle}{\sqrt{2J+1}}, \quad (5)$$

$$= \langle J||T^{(k)}||J'\rangle (-1)^{J'-k+M} \begin{pmatrix} J & J' & k \\ -M & M' & q \end{pmatrix}. \quad (6)$$

上式 1 行目右辺の $\langle JM|J'M'kq\rangle$ は Clebsch-Gordan 係数、2 行目右辺の括弧は Wigner の $3j$ 記号である。また、 $\langle J||T^{(k)}||J'\rangle$ は還元行列要素で、 M, M', q には依存していない。

この Wigner-Eckart の定理から次に説明する等価演算子法が導かれる。角運動量演算子で構成した k 階の既約テンソル演算子を $J_q^{(k)}$ と置くと、

$$J_k^{(k)} = (-1)^k \sqrt{\frac{(2k-1)!!}{(2k)!!}} J_+^k, \quad (7)$$

と与えられ、 J_- との交換関係から順次 $J_{k-1}^{(k)}, J_{k-2}^{(k)}, \dots, J_{-k}^{(k)}$ が得られる。以下、角運動量 J に固定された部分空間を考えれば、還元行列要素は次のように求まる。

$$\langle J || J^{(k)} || J \rangle = \frac{1}{2^k} \sqrt{\frac{(2J+k+1)!}{(2J-k)!}} \neq 0. \quad (8)$$

よって、任意のテンソル演算子の行列要素は、

$$\langle JM | T_q^{(k)} | JM' \rangle = \frac{\langle J || T^{(k)} || J \rangle}{\langle J || J^{(k)} || J \rangle} \langle JM | J_q^{(k)} | JM' \rangle = c \langle JM | J_q^{(k)} | JM' \rangle, \quad (9)$$

と書くことができる。すなわち、任意のテンソル演算子を角運動量演算子の定数倍で置き換えることができる²。多極子演算子もテンソル演算子の一種なので同様の置き換えが可能で、

$$\langle JM | Q_{\ell m} | JM' \rangle = e \langle r^\ell \rangle g_n^{(\ell)} \langle JM | J_m^{(\ell)} | JM' \rangle, \quad (10)$$

$$\langle JM | M_{\ell m} | JM' \rangle = \mu_B \langle r^{\ell-1} \rangle g_n^{(\ell)} \langle JM | J_m^{(\ell)} | JM' \rangle, \quad (11)$$

など書くことが多い。 $g_n^{(\ell)}$ を一般化された Stevens 因子と呼ぶ。尚、通常我々が考察するのは1電子の軌道角運動量 ℓ が一定の状態空間である。1電子波動関数は ℓ が奇数なら奇パリティ、偶数なら偶パリティであることから、 d 電子の場合、電子数によらず波動関数は偶パリティ、 f 電子の場合、電子数が奇数個なら奇パリティ、偶数個なら偶パリティとなり、波動関数のパリティは決まってしまう。そのため、多極子演算子は空間反転に対して偶パリティでなければならない。空間反転に対し、電気多極子は $Q_{\ell m} \rightarrow (-1)^\ell Q_{\ell m}$ 、磁気多極子は、 $M_{\ell m} \rightarrow (-1)^{\ell+1} M_{\ell m}$ と変換するため、 $Q_{\ell m}$ ($\ell = \text{even}$)、 $M_{\ell m}$ ($\ell = \text{odd}$) を考えれば良いことになる³。

2.4 波動関数・多極子の対称性

2.4.1 結晶場ハミルトニアン

波動関数や多極子は系が有する対称性に従って分類されるべきものである。前小節までは孤立イオン、すなわち、回転対称性がある系について考えていたため、回転群の既約表現で波動関数や多極子が特徴付けられていた。しかし、現実の物質では周囲のイオンから静電ポテンシャルなどの影響を受けるため対称性が低下する。例えば、立方対称 (O_h) の結晶場ハミルトニアンは次のように与えられる⁴ [18, 19]。

$$\begin{aligned} H_{\text{CEF}} &= B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4), \quad (12) \\ O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2, \\ O_4^4 &= \frac{1}{2} (J_+^4 + J_-^4), \\ O_6^0 &= 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 \\ &\quad - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1), \\ O_6^4 &= \frac{1}{4} \{ [11J_z^2 - J(J+1) - 38] (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) [11J_z^2 - J(J+1) - 38] \}. \end{aligned}$$

これは明らかに連続回転対称性を破り基底多重項の縮退を解く。しかし結晶の対称性を反映し、特定の軸周りにおける離散的回転操作に対してハミルトニアンは不変である。そのため、結晶中の波動関数や多極子の対称性は離散的回転操作と反転操作を元とする群、すなわち点群の既約表現によって特徴付けられる⁵。

2.4.2 表現の簡約化

結晶場ポテンシャルによる基底多重項の分裂や結晶中における多極子の分類を知るには、以下で説明する表現の簡約化 (既約分解) を行えば良い [18, 19]。

² J が異なる状態間では、 $\langle J || J^{(k)} || J' \rangle = 0$ となってしまうため、等価演算法は使えない。

³ 例えば、電気双極子 (x など) や磁気四極子 (xM_y など) は奇パリティなので、同パリティの状態間では行列要素を持たない。すなわち還元行列要素 $\langle J || Q^{(\ell)} || J \rangle$ ($\ell = \text{odd}$)、 $\langle J || M^{(\ell)} || J \rangle$ ($\ell = \text{even}$) が0になる。

⁴ 結晶場ハミルトニアンの等価演算法による表記、具体的な行列要素は参考文献 [20] に記載されている。

⁵ スピン軌道相互作用が無視できない場合、回転操作は波動関数の軌道部分だけでなくスピン部分にも作用する。そのため、 2π 回転操作 R と 4π 回転操作 (恒等操作) E を区別した二重群を考えなければならない。

表 1: 中央の二重線より上は O 群の既約表現の指標表。最左列は既約表現の Mulliken 表記、その右隣の列は Bethe 表記を表す。二重線より下は、 $J = 1, 2, 5/2, 3, 4, 9/2, 5$ の回転群の既約表現の O 群における指標。

O	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
A_1	Γ_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1
E	Γ_3	2	2	-1	-1	2	0	0
T_1	Γ_4	3	3	0	0	-1	1	-1
T_2	Γ_5	3	3	0	0	-1	-1	1
$E_{1/2}$	Γ_6	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$E_{2/5}$	Γ_7	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$G_{3/2}$	Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0
$D^{(1)}$		3	3	0	0	-1	1	1
$D^{(2)}$		5	5	-1	-1	1	-1	-1
$D^{(5/2)}$		6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$D^{(3)}$		7	7	1	1	-1	-1	-1
$D^{(4)}$		9	9	0	0	1	1	1
$D^{(9/2)}$		10	-10	-1	1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$D^{(5)}$		11	11	-1	-1	-1	1	1

回転操作や反転操作などの対称操作は、適当な基底を選ぶことによって行列で表すことができる。この行列の集まりを表現と呼ぶ。一般に、表現 D は適当なユニタリ変換により、

$$D = q_{\Gamma_a} \Gamma_a \oplus q_{\Gamma_b} \Gamma_b \oplus \cdots, \quad (13)$$

と既約表現の直和に分解できる (既約分解、簡約化)⁶。 q_{Γ_a} は正の整数で、表現行列の対角和 (指標) $\chi(G)$ を用いて次のように求めることができる。

$$q_{\Gamma_a} = \frac{1}{g} \sum_G \chi_{\Gamma_a}^*(G) \chi(G). \quad (14)$$

$\chi_{\Gamma_a}(G)$ は既約表現 Γ_a の指標、 g は群元の個数 (群の位数)、 \sum_G は群に含まれる全ての操作について和を取ることを意味する。

例として、 f^2 の基底多重項 ($J = 4$) が点群 O の下でどのように結晶場準位が分裂するか見てみる。回転群の既約表現の任意の軸周りの θ 回転に対する指標は、 $\chi^{(J)}(\theta) = \sin \frac{2J+1}{2}\theta / \sin \frac{\theta}{2}$ であるので、 $D^{(4)}$ の指標は表 1 のようになり、

$$\begin{aligned} q_{\Gamma_1} &= \frac{1}{48} (1 \cdot 9 + 1 \cdot 9 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 12 \cdot 1 \cdot 1) = 1, \\ q_{\Gamma_3} &= \frac{1}{48} (2 \cdot 9 + 2 \cdot 9 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 12 \cdot 0 \cdot 1) = 1, \\ q_{\Gamma_4} &= \frac{1}{48} (3 \cdot 9 + 3 \cdot 9 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 12 \cdot (-1) \cdot 1) = 1, \\ q_{\Gamma_5} &= \frac{1}{48} (3 \cdot 9 + 3 \cdot 9 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 12 \cdot 1 \cdot 1) = 1, \\ q_{\Gamma_a} &= 0 \quad (a \neq 1, 3, 4, 5), \end{aligned} \quad (15)$$

が得られる。よって、

$$D^{(4)} \downarrow O = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5, \quad (16)$$

⁶ 既約表現を表す記法として Mulliken 表記と Bethe 表記がある [18, 19]。Bethe 表記の方が二重群との対応が良いので本稿では Bethe 表記を用いる。但し、Bethe 表記の欠点として、記号を一目見ただけでは対称操作に対する変換性 (指標の値) が良く分からないという点が挙げられる。一方、Mulliken 表記は Bethe 表記よりも系統的で、記号からそれぞれの表現の持つ性質が読み取れる。例えば、 A, B 表現は 1 次元表現、 E 表現は 2 次元表現、 T 表現は 3 次元表現、 G 表現は 4 次元表現を表し、1 次元表現の内、 z 軸 (主軸) 回りの回転操作に対する指標が +1 (-1) のときは A (B) 表現に対応する、という具合に記号と指標の値が関係付けられている。

と簡約化される。PrT₂Al₂₀ (T=Ti, V) や PrT₂Zn₂₀ (T=Ir, Rh) では Γ_3 基底状態が実現していると考えられている⁷ [14, 16, 22–24]。同様にして、 f^1 , f^3 の基底多重項の立方対称 (O) における結晶場分裂を知りたいければ、それぞれ $J = 5/2, 9/2$ の回転群の既約表現を簡約化すれば良く、

$$D^{(5/2)} \downarrow O = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8, \quad D^{(9/2)} \downarrow O = \Gamma_6 \oplus 2\Gamma_8, \quad (17)$$

と求まる。 f^1 配置の Ce_{1-x}La_xB₆ や f^3 配置の NpO₂ では Γ_8 が基底状態で第一励起状態と数 100K 程度結晶場準位が離れていることが実験から分かっているため、低温における相転移現象を議論する上では Γ_8 のみを考慮すれば良いと考えられる。

多極子の点群 O での分類についても回転群の表現を簡約化すれば分かる。2.3 節で述べた通り階数 k の多極子は階数 k の既約テンソル演算子そのものである。既約テンソル演算子は式 (3), (4) で定義されていたが、これは階数 k の演算子が角運動量 $J = k$ の回転群の既約表現と同じ変換性を持つことを意味している。そのため、階数 $k = 1, 2, 3, 4, 5$ の多極子の点群 O での分類は角運動量 $J = 1, 2, 3, 4, 5$ の回転群の表現を簡約化すれば良く、

$$\begin{aligned} D^{(1)} \downarrow O &= \Gamma_{4u}, \quad D^{(2)} \downarrow O = \Gamma_{3g} \oplus \Gamma_{5g}, \quad D^{(3)} \downarrow O = \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5u}, \\ D^{(4)} \downarrow O &= \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{3g} \oplus \Gamma_{4g} \oplus \Gamma_{5g}, \quad D^{(5)} \downarrow O = \Gamma_{3u} \oplus 2\Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5u}, \end{aligned} \quad (18)$$

と求まる [1, 21]。ここで、電気多極子には g 、磁気多極子には u のラベルを付けた。

2.4.3 選択則と活性多極子

結晶場ポテンシャルによって基底多重項が有している $2J+1$ 重の縮退の一部が解かれるのは前小節で見た通りである。そのため、結晶場分裂が大きい場合には状態空間をさらに制限することが可能となる。この制限された状態空間において対称性の要請から活性多極子に強い制約がもたらされることを見てみよう。

活性多極子とは、考察している状態空間において多極子演算子の行列要素が 0 以外の値を持つもののことを言い、逆に、演算子が恒等的に 0 になるときその演算子は有意でない (不活性)。演算子が恒等的に 0 になるか否かは群論的考察によって判別がつく。既約表現 Γ_c に属する演算子 O_{Γ_c} の既約表現 Γ_a, Γ_b 状態間の行列要素 $\langle \Gamma_a | O_{\Gamma_c} | \Gamma_b \rangle$ を考えると、これが 0 でないためには、 $\Gamma_a \otimes \Gamma_b \otimes \Gamma_c$ を簡約化したときに全対称な表現を含んでいなければならない。言い換えれば、 $\Gamma_a \otimes \Gamma_b$ を簡約化したときに現れる表現に属する多極子のみが活性となる。

例として、立方対称 (O) 結晶場下における f^2 配置、 Γ_3 基底状態の場合を考える。 Γ_3 状態間における活性多極子は、 $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$ を簡約化すれば得られる。任意の積表現 $\Gamma_a \otimes \Gamma_b$ の指標が $\chi_{\Gamma_a \otimes \Gamma_b}(G) = \chi_{\Gamma_a}(G) \times \chi_{\Gamma_b}(G)$ で与えられることに注意すると (表 2 参照)、

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3, \quad (19)$$

と簡約化される。しかし、これだけでは、電気多極子、磁気多極子の区別がつかない。電気・磁気多極子を同定するには、対称表現、反対称表現に分ける必要がある。今、状態空間は全角運動量 J が固定された空間を考えているので、任意の点群の既約表現の積表現の簡約化は、回転群の積表現 $D^{(J)} \otimes D^{(J)}$ を回転対称性の下で簡約化したのち、群を点群に制限して簡約化し直すことと等価である。 $D^{(J)} \otimes D^{(J)}$ は対称表現 $[D^{(J)} \otimes D^{(J)}]$ と反対称表現 $\{D^{(J)} \otimes D^{(J)}\}$ に分けて次のように簡約化される。

$J =$ 整数の場合

$$[D^{(J)} \otimes D^{(J)}] = D^{(0)} \oplus D^{(2)} \oplus \dots \oplus D^{(2J)}, \quad \{D^{(J)} \otimes D^{(J)}\} = D^{(1)} \oplus D^{(3)} \oplus \dots \oplus D^{(2J-1)}, \quad (20)$$

$J =$ 半奇数の場合

$$[D^{(J)} \otimes D^{(J)}] = D^{(1)} \oplus D^{(3)} \oplus \dots \oplus D^{(2J)}, \quad \{D^{(J)} \otimes D^{(J)}\} = D^{(0)} \oplus D^{(2)} \oplus \dots \oplus D^{(2J-1)}. \quad (21)$$

上式は角運動量の合成を思い出せば理解しやすいと思う。階数が偶数の多極子は電気多極子、奇数の多極子は磁気多極子であったことを考慮すると、 J が整数 (半奇数) のときは、対称表現 (反対称表現) から電気多極子、反対称表現 (対称表現) からは磁気多極子が現れることになる。

⁷ 正確には PrT₂Al₂₀, PrIr₂Zn₂₀ の点群は T_d であるが、 T_d は O と同型であるため簡約化の手続きや既約表現は全く同じになる。PrRh₂Zn₂₀ は T 群であるため、既約表現は Γ_{23} である。

表 2: 積表現の指標。

O	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$	4	4	1	1	4	0	0	0
$[\Gamma_3 \otimes \Gamma_3]$	3	3	0	0	3	1	1	1
$\{\Gamma_3 \otimes \Gamma_3\}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8$	16	16	1	1	0	0	0	0
$[\Gamma_8 \otimes \Gamma_8]$	10	10	1	1	-2	0	0	-2
$\{\Gamma_8 \otimes \Gamma_8\}$	6	6	0	0	2	0	0	2

実際に $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ を対称表現と反対称表現に分けて簡約する。尚、対称表現 $[\Gamma_a \otimes \Gamma_a]$ 、反対称表現 $\{\Gamma_a \otimes \Gamma_a\}$ の指標は次のように与えられる。

$$\chi_{[\Gamma_a \otimes \Gamma_a]}(G) = \frac{1}{2} (\chi_{\Gamma_a}^2(G) + \chi_{\Gamma_a}(G^2)), \quad \chi_{\{\Gamma_a \otimes \Gamma_a\}}(G) = \frac{1}{2} (\chi_{\Gamma_a}^2(G) - \chi_{\Gamma_a}(G^2)). \quad (22)$$

これを用いて、

$$[\Gamma_3 \otimes \Gamma_3] = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3, \quad \{\Gamma_3 \otimes \Gamma_3\} = \Gamma_2. \quad (23)$$

立方対称 (O) 結晶場下における f^2 配置の基底多重項は $J = 4$ なので、対称表現は電気多極子、反対称表現は磁気多極子に相当し、活性な多極子は

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{3g}, \quad (24)$$

と求まる。磁気双極子に対応する Γ_{4u} の多極子が不活性であることは注目すべき点である。この意味で Γ_3 基底状態は非磁性であると言える。また、 Γ_{3g} は電気四極子に対応しており、 f^2 配置、 Γ_3 基底状態を持つ $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ 、 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ では電気四極子秩序が低温で実現することが実験で示されている。

同様に、 f^1 配置の $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ や f^3 配置の NpO_2 で実現している Γ_8 基底状態間で活性な多極子を求めると、

$$\begin{aligned} [\Gamma_8 \otimes \Gamma_8] &= \Gamma_{2u} \oplus 2\Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5u}, \quad \{\Gamma_8 \otimes \Gamma_8\} = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{3g} \oplus \Gamma_{5g}, \\ \Gamma_8 \otimes \Gamma_8 &= \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{3g} \oplus 2\Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5g} \oplus \Gamma_{5u}, \end{aligned} \quad (25)$$

となる。尚、 f^1 、 f^3 配置の基底多重項は J が半奇数であることに注意する。上式から、磁気双極子 (Γ_{4u})、電気四極子 (Γ_{3g} 、 Γ_{5g})、磁気八極子 (Γ_{4u} 、 Γ_{5u}) の自由度が現れることが分かる。実際に、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ では反強四極子秩序や反強八極子秩序が実現していると考えられている [1-4, 10, 11, 21]。また、 NpO_2 では反強八極子秩序が実現していると思われるが、面心立方格子であるため幾何学的フラストレーションが強く、triple- q 秩序というやや複雑な秩序構造が実現していると考えられている [5, 11, 25]。

このように軌道自由度が大きく対称性が高い物質では、高次多極子が活性となることが対称性の議論から明らかになる。高次多極子秩序の存在は、超音波実験による四極子秩序の観測 [6, 15]、共鳴 X 線散乱 [7, 8, 26, 27] や短波長の中性子散乱 [28, 29] による磁気八極子の観測などによって実際に確認されている。また、充填スクッテルライト化合物 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ では反強十六極子秩序の可能性が有力視されており大変興味深い [30, 31]。

3 遍歴電子系における多極子

今節以降は、遍歴電子系における多極子について述べる。遍歴電子系における多極子は、局在系よりも分かりづらく感じる人が多いかもしれない。原因の一つとして、秩序変数の表記や呼称が局在系よりも混乱し、統一されていないということがあろうと思う。

その具体例として、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ を考える [32-35]。 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ では 1K 以下の低温で電気抵抗に大きな面内異方性が生じ、 ab 面内の対称性が 4 回対称から 2 回対称に落ちていることが確認されている [34, 35]。 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 関する文献を眺めると、秩序変数は大体次の 3 つの内のいずれかで呼ばれていることが多いように見える。

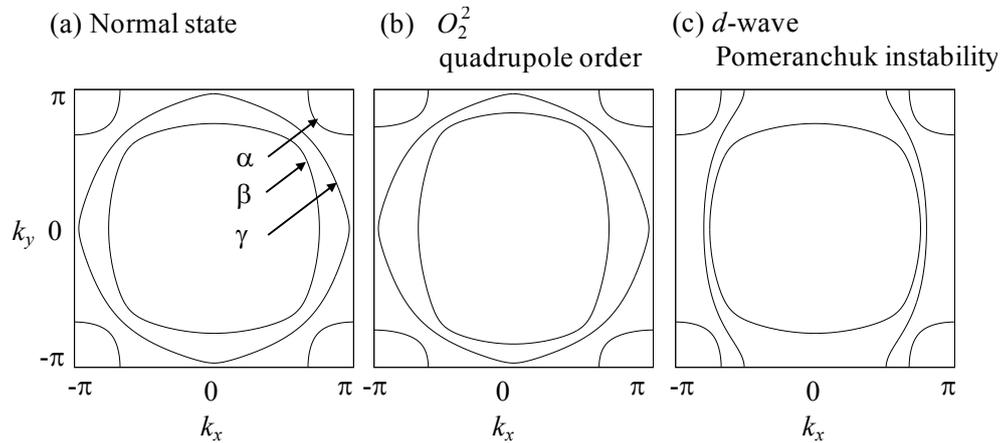


図 3: Ru 酸化物に対する 3 軌道模型の Fermi 面。(a) 正常状態、(b) O_2^2 型四極子秩序、(c) d 波 Pomeranchuk 不安定性。

1. (電子) ネマティック秩序 [34,35]
2. d 波 Pomeranchuk 不安定性⁸ [36,37]
3. O_2^2 ($O_{x^2-y^2}$) 型強制的四極子秩序 [39-43]

これらは対称性の観点からは区別できず、全て C_{4v} の既約表現 Γ_3 に対応する秩序変数である⁹。強調したい側面や発現機構の違いによって呼称が異なるように思われる。

1. は 4 回対称から 2 回対称への対称性の低下を、ある種の配向性が現れたと見做し、その点を強調している。液晶は位置の秩序はないが配向性を持っているので、1. の名称の由来は液晶の一種であるネマティック液晶と思われる。局在スピン系におけるスピン・ネマティック秩序も同様である [45,46]。

一方、2. は、Fermi 面の不安定性や次節で説明する秩序変数の波数依存性を強調している。Pomeranchuk は Landau の Fermi 液体論に基づき、準粒子間相互作用の内、角運動量 $l \neq 0$ のチャンネルが Fermi 面の不安定性を引き起こし、Fermi 面が対称性の低下を伴って自発的に変形する可能性を指摘した [47]。元々の議論は電子ガスのような等方的な系を対象としていたことから分かるように、Pomeranchuk 不安定性は軌道自由度がない系でも起こり得る。実際、 d 波 Pomeranchuk 不安定性は単一バンド系で記述される銅酸化物高温超伝導体でも議論されている [48-50]。2 回対称性への対称性の低下を単一バンド系で実現するためには、秩序変数の波数依存性が必須となる。 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ においても d 波 Pomeranchuk 不安定性と言った場合、縮退していない d_{xy} 軌道の運動量分布関数に、 Γ_3 の波数依存性を持った成分が現れる [36,37]。

3. は局在系と同様に軌道自由度が強調されており、相転移に伴って d_{yz} , d_{zx} 軌道の縮退が解けることが前面に出ている。

以上から分かることは、1. は 2 回対称に低下したこと、磁気的秩序ではないことしか情報を含んでいないのに対し、2., 3. は相転移において重要となる軌道の情報まで付与されている。2. と 3. の類似点、相違点を明確にするために、Ru 酸化物に対する 3 軌道模型の Fermi 面¹⁰ を図 3 に示す。相転移によって Fermi 面が 2 回対称になることは、2., 3. で共通しているが、変形する Fermi 面が異なっている。2. では、 d_{xy} 軌道のみから構成される Fermi 面 (γ 面) が変形するのに対し、3. では、 d_{yz} , d_{zx} 軌道によって構成される Fermi 面 (α , β 面) が大きく変形する。対称性は同じでもどの Fermi 面が主に変形するかが物性には重要である。

3.1 遍歴電子系における秩序変数の一般的定義

本節で多軌道遍歴電子系における秩序変数を一般的に定義するが¹¹、その前に単一軌道模型における秩序変数について概観する。

良く知られたものから順に見ていこう。強磁性の秩序変数は上向きスピンの電子数と下向きスピンの電子数の差で与えられるため、第二量子化表示で、

$$s_{z,0} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \sigma \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle, \quad (26)$$

と表される。ここで、 $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ は波数 \mathbf{k} 、スピン σ の電子に対する消滅 (生成) 演算子、 N は全格子点数、係数 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ は規格化因子である。同様にして、Néel 的な反強磁性秩序は $\mathbf{Q} = (\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 + \mathbf{K}_3)/2$ [\mathbf{K}_i ($i = 1, 2, 3$): 逆格子ベクトル] として、

$$s_{z,\mathbf{Q}} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \sigma \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma} \rangle, \quad (27)$$

と表される¹²。電荷密度が交替的に振動する秩序は、電荷密度波 (CDW: Charge Density Wave) などと呼ばれ、秩序変数は、

$$n_{\mathbf{Q}} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma} \rangle, \quad (28)$$

と表される¹³。

次に、超伝導の秩序変数について見てみよう。簡単のために 2 次元正方格子を考える。最も単純な波数依存性がないスピン一重項 s 波超伝導の秩序変数は、

$$\tilde{\Delta}_s = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} (\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\uparrow} \rangle), \quad (29)$$

と書ける。一方、銅酸化物高温超伝導体で実現していると考えられるスピン一重項 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導の秩序変数は次のように与えられる。

$$\tilde{\Delta}_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} (\cos k_x - \cos k_y) (\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\uparrow} \rangle). \quad (30)$$

ところで、 s 波や $d_{x^2-y^2}$ 波という呼び名はあまり正確ではない。これまで述べてきた通り、結晶中では点群の既約表現によって秩序変数を分類すべきで、 C_{4v} の既約表現で言えば、 s 波は Γ_1 表現、 $d_{x^2-y^2}$ 波は Γ_3 表現ということになる。例えば、

$$\tilde{\Delta}_{s_{\text{ext}}} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} (\cos k_x + \cos k_y) (\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\uparrow} \rangle),$$

も Γ_1 表現であるし、

$$\tilde{\Delta}_{d_{x^2-y^2}, \text{ext}} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} (\cos 2k_x - \cos 2k_y) (\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\uparrow} \rangle),$$

も Γ_3 表現に属する。一般に、 Γ_1, Γ_3 表現に属する基底関数 (形状因子) を $g_{\Gamma_1, n}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k})$, $g_{\Gamma_3, n}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k})$ とすると、 Γ_1, Γ_3 表現の秩

⁸ 文献 [38] は Pomeranchuk 不安定性について議論しているが d 波ではない。またスピン反対称のチャンネルである。

⁹ ここでは簡単のため、 RuO_2 面一層だけを考えている。実際には、bilayer の構造であるため、面間の結合が強いか反強のかということも重要な要素である [44]。

¹⁰ 図示されている Fermi 面は秩序状態における分子場を手で外場として導入して描いたものである。注意すべき点は、この模型には xy 軌道と yz , zx 軌道間の混成が無いことである [51]。そのため、分子場近似の範囲では、2. の分子場が有限となった場合、 α, β 面は変形せず、 γ 面のみ変形する。逆に、3. の分子場が有限となった場合、 γ 面は変形せず、 α, β 面のみ変形する。秩序変数の対称性が同じであるため、混成があれば全ての Fermi 面が変形する。

¹¹ ここでは、1 体の演算子で書けるものしか扱わない。一般には 2 体以上の演算子も存在する。

¹² スピン密度波 (SDW) と呼ぶこともある。秩序変数としては同じであるが、磁気モーメントの局在性が強い場合に反強磁性秩序と呼び、Fermi 面の不安定性を強調する場合に SDW と呼ぶ場合が多い。

¹³ 一様な電荷密度 $n_0 = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ の不安定性は相分離と関係している。

表 3: 2次元正方格子上的の模型で提案されている密度波の例 [52]。形状因子のスピンの部分は単位行列になっていることに注意する。対称性の議論に関しては付録 A を参照。

秩序状態	d 波 Pomeranchuk 不安定性	$d_{x^2-y^2}$ -DW	p_x -DW (1)	
		交替フラックス状態	Peierls 状態	p_x -DW (2)
			ボンド秩序波	
秩序ベクトル \mathbf{q}	$\mathbf{0}$	(π, π)	$(\pi, 0)$	$(0, \pi)$
既約表現 (\mathbf{k} 依存性)	Γ_3	Γ_3	Γ_5	Γ_5
時間反転対称性	偶	奇	偶	奇

序変数 $\tilde{\Delta}_{\Gamma_{1,n}}, \tilde{\Delta}_{\Gamma_{3,n}}$ はそれぞれ、

$$\tilde{\Delta}_{\Gamma_{1,n}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} g_{\Gamma_{1,n}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) \langle c_{\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}\sigma'} \rangle, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} g_{\Gamma_{1,0}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'}, \quad g_{\Gamma_{1,1}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} (\cos k_x + \cos k_y), \\ g_{\Gamma_{1,2}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) &= \sqrt{2} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} \cos k_x \cos k_y, \quad g_{\Gamma_{1,3}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} (\cos 2k_x + \cos 2k_y), \\ g_{\Gamma_{1,4}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) &= \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} (\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y), \dots, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\tilde{\Delta}_{\Gamma_{3,n}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} g_{\Gamma_{3,n}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) \langle c_{\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}\sigma'} \rangle, \quad (33)$$

$$\begin{aligned} g_{\Gamma_{3,0}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) &= 0, \quad g_{\Gamma_{3,1}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} (\cos k_x - \cos k_y), \\ g_{\Gamma_{3,2}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) &= 0, \quad g_{\Gamma_{3,3}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} (\cos 2k_x - \cos 2k_y), \\ g_{\Gamma_{3,4}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) &= \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} (\cos 2k_x \cos k_y - \cos k_x \cos 2k_y), \dots, \end{aligned} \quad (34)$$

と書ける。尚、基底関数の規格化因子は $\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} \hat{g}_{\Gamma_{a,n}}^{\dagger}(\mathbf{k}) \hat{g}_{\Gamma_{a,n}}(\mathbf{k}) = 1$ となるように決めた。以上より、単一軌道模型における一般的な秩序変数は、

$$\tilde{\Phi}_{\Gamma_{a,n}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma,\sigma'} f_{\Gamma_{a,n}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'} \rangle, \quad (35)$$

$$\tilde{\Delta}_{\Gamma_{a,n}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma,\sigma'} g_{\Gamma_{a,n}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \langle c_{\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'} \rangle, \quad (36)$$

のように表すことができる¹⁴ [52–54]。 $f_{\Gamma_{a,n}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, $g_{\Gamma_{a,n}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ は秩序変数の対称性を反映した形状因子で、対称操作に対して既約表現 Γ_a に従って変換する。

式 (35) で形状因子の $n = 0$ の成分は \mathbf{k} 依存性を持たず、通常の電荷秩序や磁気秩序に対応している。例えば、 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, $f_{\Gamma_{a,0}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,\sigma'}$ とすれば、強磁性の秩序変数 [式 (26)] が得られ、 $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$, $f_{\Gamma_{a,0}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,\sigma'}$ とすれば、反強磁性の秩序変数 [式 (27)] が得られる。通常の電荷秩序、磁気秩序状態は、 $\tilde{\Phi}_{\Gamma_{a,0}}(\mathbf{q}) \neq 0$, $\tilde{\Phi}_{\Gamma_{a,n}}(\mathbf{q}) = 0$ ($n \neq 0$) となることを意味する。同様に、式 (36) は一般化された超伝導秩序変数を表し、 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, $g_{\Gamma_{a,0}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'}$ とおけば、 s 波超伝導の秩序変数 [式 (29)] になり、 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, $g_{\Gamma_{a,1}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \delta_{\sigma,-\sigma'} (\cos k_x - \cos k_y)$ とおけば、 d 波超伝導の秩序変数 [式 (30)] が得られる。また、スピン三重項 p_x 波超伝導 (平行スピンペアリング) は、 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, $g_{\Gamma_{a,1}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = \delta_{\sigma,\uparrow} \delta_{\sigma',\uparrow} \sqrt{2} \sin k_x$ に対応する。

$\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ の超伝導状態は Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 状態 (FFLO 状態) と呼ばれる興味深い状態であるが [55–57]、実際の超伝導体ではほとんどの場合 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の状態が実現している。そのため、超伝導では \mathbf{q} 依存性よりも \mathbf{k} 依存性が重要となることが多く、超伝導秩序変数の形状因子の \mathbf{k} 依存性を持つ成分が有限となる状態は異方的超伝導として良く知られている [53, 54]。一方、式 (35) で記述される秩序変数に関しては、ほとんどの場合通常の電荷秩序や磁気秩序につい

¹⁴ 多重 \mathbf{q} 秩序の場合は、複数の \mathbf{q} の秩序変数が同時に有限になる。

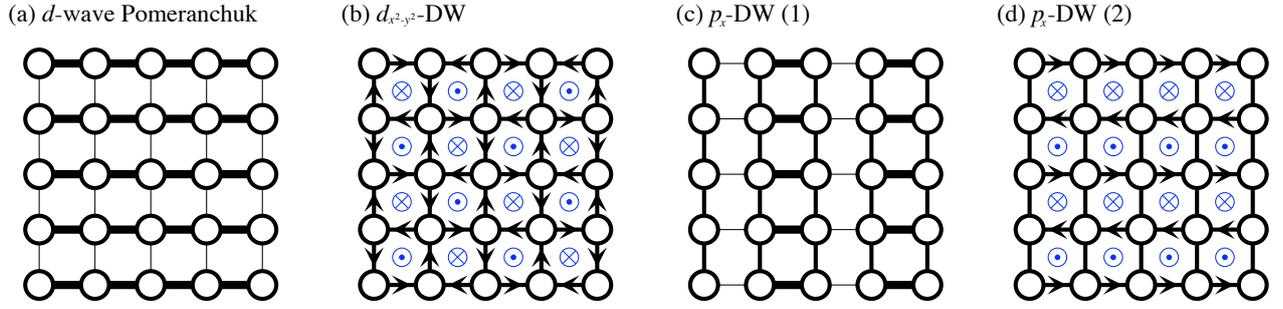


図 4: 形状因子が \mathbf{k} 依存性を持つ密度波の模式図。(a) d 波 Pomeranchuk 不安定性、(b) $d_{x^2-y^2}$ -DW、(c) p_x -DW (1)、(d) p_x -DW (2)。ボンドの太さは遷移積分の有効的な大きさを表す。また、矢印はカレントの向きに対応し、 \odot , \otimes はそれぞれ紙面垂直手前向き、奥向きの磁束を表す。

てのみ考察するため、形状因子の \mathbf{k} 依存性よりも秩序ベクトル \mathbf{q} の方が重要となる。しかしながら一般には、電荷密度やスピン密度と関係する秩序変数の形状因子も \mathbf{k} 依存性を持ち得る [36, 37, 47–50, 52, 58–60]。これらの秩序に対してはあまり統一的な名称が定着していないが¹⁵、2次元正方格子上の模型で提案されている代表的な幾つかの状態について表 3 に挙げておく¹⁶。また、図 4 に対応する模式図を示す。 d 波 Pomeranchuk 不安定性について具体的に秩序変数を書けば、

$$\frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\cos k_x - \cos k_y) \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle, \quad (37)$$

となる。これは実空間で表せば、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} \left(\langle c_{\mathbf{R}_i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}_i+e_x\sigma} \rangle - \langle c_{\mathbf{R}_i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}_i+e_y\sigma} \rangle + \langle c_{\mathbf{R}_i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}_i-e_x\sigma} \rangle - \langle c_{\mathbf{R}_i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}_i-e_y\sigma} \rangle \right) \neq 0, \quad (38)$$

である。そのため、 d 波 Pomeranchuk 不安定性は強制的 O_2^2 型四極子秩序と同様、 Γ_3 対称性の電荷分布の異方性をもたらす。上式に見られるように、 \mathbf{k} 依存性のある秩序変数はサイト間にまたがった演算子で表され、非局所的である。

多軌道系への拡張は単純で、以下のように秩序変数を定義すればよい。

$$\tilde{\Phi}_{\Gamma_{a,n}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi, \xi'} f_{\Gamma_{a,n}}^{\xi\xi'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \langle c_{\mathbf{k}\xi}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\xi'} \rangle, \quad (39)$$

$$\tilde{\Delta}_{\Gamma_{a,n}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi, \xi'} g_{\Gamma_{a,n}}^{\xi\xi'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \langle c_{\mathbf{k}\xi} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\xi'} \rangle. \quad (40)$$

$c_{\mathbf{k}\xi}^{(\dagger)}$ は波数 \mathbf{k} 、内部状態 ξ の電子に対する消滅 (生成) 演算子である。尚、内部状態 ξ にはスピン角運動量 σ だけでなく、軌道角運動量 (l, l_z) の自由度も含まれているものとする。例えば $\xi = (l = 2, l_z = 2, \sigma = -1/2)$ などである。適当な変換を施せば、全角運動量 (j, j_z) を基底に取ることもできる。単一軌道の場合と同様、形状因子は一般に \mathbf{k} 依存性を持ち、 \mathbf{k} 依存性が無いものが局在系と同じ意味での多極子秩序変数に対応する。

¹⁵ 文献によっては形状因子に \mathbf{k} 依存性がある場合にも、通常の電荷秩序、磁気秩序と同様にスピン部分が対称化されたものを CDW、反対称化されたものを SDW と呼んでいることがあるが、これは少し紛らわしい。通常の電荷秩序、磁気秩序の場合は、スピン部分の対称・反対称が時間反転対称性の偶・奇に対応しているが、表 3 に示す通り、 \mathbf{k} 依存性を持つ場合は、そのような対応はない。そのため CDW や SDW と呼ばず、単に DW と呼ぶ文献が多い。

¹⁶ 相互作用によって自発的に対称性を低下させることで実現するトポロジカル絶縁体状態 (トポロジカル Mott 絶縁体) は形状因子が \mathbf{k} 依存性を持つ密度波の一例である [61]。

上述した $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の秩序変数は $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, Γ_3 対称性であり、以下のように定義される¹⁷。

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,n}}(\mathbf{0}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\ell, \ell'} \sum_{\sigma, \sigma'} f_{\Gamma_{3,n}}^{(\ell\sigma), (\ell'\sigma')}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) \langle d_{\mathbf{k}\ell\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\ell'\sigma'} \rangle, \\ f_{\Gamma_{3,0}}^{(zx\sigma), (zx\sigma)}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) &= \frac{1}{2}, \quad f_{\Gamma_{3,0}}^{(yz\sigma), (yz\sigma)}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = -\frac{1}{2}, \quad f_{\Gamma_{3,0}}^{(\ell\sigma), (\ell'\sigma')}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = 0 \text{ (その他)}, \\ f_{\Gamma_{3,1\alpha}}^{(xy\sigma), (xy\sigma)}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos k_x - \cos k_y), \quad f_{\Gamma_{3,1\alpha}}^{(\ell\sigma), (\ell'\sigma')}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = 0 \text{ (その他)}, \\ f_{\Gamma_{3,1\beta}}^{(zx\sigma), (zx\sigma)}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) &= \frac{1}{2} (\cos k_x + \cos k_y), \quad f_{\Gamma_{3,1\beta}}^{(yz\sigma), (yz\sigma)}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = -\frac{1}{2} (\cos k_x + \cos k_y), \\ f_{\Gamma_{3,1\beta}}^{(\ell\sigma), (\ell'\sigma')}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) &= 0 \text{ (その他)}, \\ f_{\Gamma_{3,1\gamma}}^{(zx\sigma), (zx\sigma)}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) &= \frac{1}{2} (\cos k_x - \cos k_y), \quad f_{\Gamma_{3,1\gamma}}^{(yz\sigma), (yz\sigma)}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) = \frac{1}{2} (\cos k_x - \cos k_y), \\ f_{\Gamma_{3,1\gamma}}^{(\ell\sigma), (\ell'\sigma')}(\mathbf{k}, \mathbf{0}) &= 0 \text{ (その他)}, \dots \end{aligned} \quad (41)$$

$\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,0}}(\mathbf{0})$ は O_2^2 型強的四極子秩序、 $\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,1\alpha}}(\mathbf{0})$ は d 波 Pomeranchuk 不安定性の秩序変数に対応する。ここで、 $\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,n}}(\mathbf{0})$ は自己無撞着な解として得られるもので、一般には、 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, Γ_3 対称性の秩序が実現すれば全ての n に対して $\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,n}}(\mathbf{0}) \neq 0$ となることに注意する。そのため、 $\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,0}}(\mathbf{0})$, $\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,1\alpha}}(\mathbf{0})$ のどちらかの重みが特に大きい場合でない限り、 O_2^2 型強的四極子秩序と d 波 Pomeranchuk 不安定性は区別できない。両者の秩序変数を頭にくると以下ようになる。

- O_2^2 型強的四極子秩序

$$\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,0}}(\mathbf{0}) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \langle d_{\mathbf{k}zx\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}zx\sigma} \rangle - \langle d_{\mathbf{k}yz\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}yz\sigma} \rangle. \quad (43)$$

- d 波 Pomeranchuk 不安定性

$$\tilde{\Phi}_{\Gamma_{3,1\alpha}}(\mathbf{0}) = \frac{1}{\sqrt{2}N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\cos k_x - \cos k_y) \langle d_{\mathbf{k}xy\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}xy\sigma} \rangle. \quad (44)$$

両者とも形状因子は C_{4v} における Γ_3 表現の対称性に従って変換する。例えば z 軸周りの $\pi/2$ 回転操作 C_{4z} に対し、形状因子は符号を反転するが、 O_2^2 型四極子秩序の場合は軌道部分の変換 $(zx, yz) \rightarrow (-yz, zx)$ から負符号が現れるのに対し、 d 波 Pomeranchuk 不安定性では \mathbf{k} の変換 $(k_x, k_y) \rightarrow (-k_y, k_x)$ に起因する。実際、 O_2^2 型四極子秩序の場合では、

$$C_{4z} : f_{\Gamma_{3,0}}^{(zx\sigma), (zx\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}) \rightarrow f_{\Gamma_{3,0}}^{(yz\sigma), (yz\sigma)}(-k_y, k_x, \mathbf{0}) = f_{\Gamma_{3,0}}^{(yz\sigma), (yz\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}) = -f_{\Gamma_{3,0}}^{(zx\sigma), (zx\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}), \quad (45)$$

$$C_{4z} : f_{\Gamma_{3,0}}^{(yz\sigma), (yz\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}) \rightarrow f_{\Gamma_{3,0}}^{(zx\sigma), (zx\sigma)}(-k_y, k_x, \mathbf{0}) = f_{\Gamma_{3,0}}^{(zx\sigma), (zx\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}) = -f_{\Gamma_{3,0}}^{(yz\sigma), (yz\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}). \quad (46)$$

d 波 Pomeranchuk 不安定性では、

$$C_{4z} : f_{\Gamma_{3,1\alpha}}^{(xy\sigma), (xy\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}) \rightarrow f_{\Gamma_{3,1\alpha}}^{(xy\sigma), (xy\sigma)}(-k_y, k_x, \mathbf{0}) = -f_{\Gamma_{3,1\alpha}}^{(xy\sigma), (xy\sigma)}(k_x, k_y, \mathbf{0}), \quad (47)$$

と変換することが確かめられる。両者とも、 Γ_3 表現に分類される電荷分布の異方性をもたらすことをもう一度強調しておく。 d 波 Pomeranchuk 不安定性は空間的な拡がりを持つ強的四極子秩序と見做してもよい。

3.2 単一軌道模型における秩序・揺らぎ

遍歴電子系における多極子秩序を理解する準備段階として、まずは単一軌道模型における秩序や揺らぎについて考察する。単一軌道模型により電子状態が記述される最も有名な例は銅酸化物高温超伝導体だろう¹⁸。銅酸化物高温超伝導体では、Cu の $3d$ 軌道が磁性や超伝導で主要な役割を果たしているため、まずは、Cu- $3d$ 軌道に対する結晶場効果を見てみる。尚、 $3d$ 軌道に対するスピン軌道相互作用の効果は小さいため無視する。銅酸化物高温超伝導体の結晶構造は、Cu の周りに O^{2-} イオンの八面体配位があり、その頂点を共有するように八面体が周期的に並んだ頂点共有のペロブスカイト構造となっている [図 5 (a) 参照]。 O^{2-} は陰イオンなので、Cu の $3d$ 軌道の内、 O^{2-} 方向に波動関数が広がっている軌道は相対的にエネルギーが上昇し、そうではない軌道は相対的にエネルギーが下がって縮退が解かれる。 O^{2-} イオンが形成する八面体は z 軸方向に伸びているため、 D_{4h} の結晶場効果を考える必要があるが、まず、正八面体 (O_h) の結晶場を考え、そこから D_{4h} 対称性への低下を考慮するのが直感的には分かりやすいだろう [図 5 (b) 参照]。

¹⁷ d 電子 ($\ell = 2$) であることを強調した消滅 (生成) 演算子の記号 $d^{(\dagger)}$ を用いた。

¹⁸ 酸素の p 軌道も頭に取り込んだ $d-p$ 模型や $3z^2 - r^2$ 軌道も取り込んだ 2 軌道模型に基づく議論が必要となる場合もある。

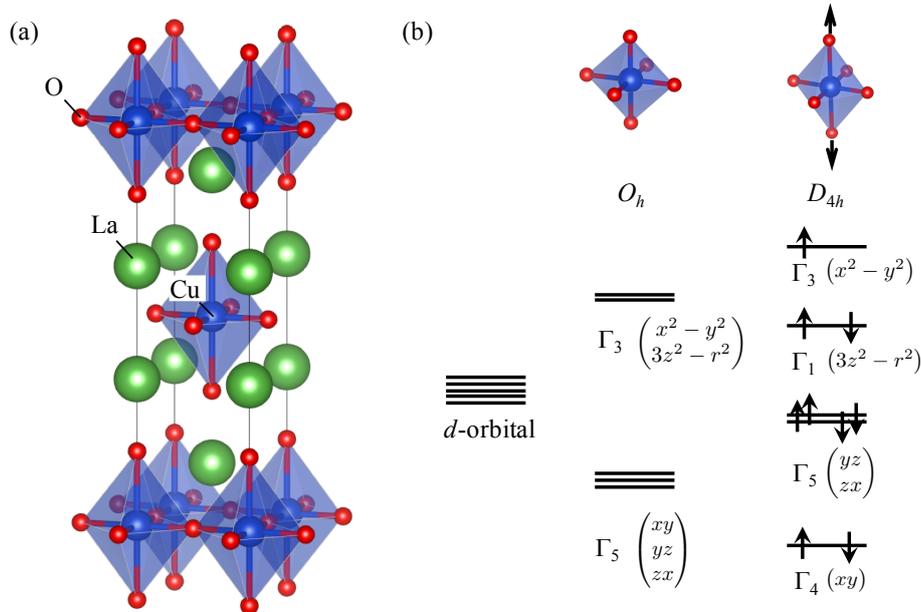


図 5: (a) La_2CuO_4 の結晶構造。(b) La_2CuO_4 における結晶場分裂の模式図。

回転対称性がある場合に 5 重縮退していた $3d$ 軌道は、正八面体の結晶場により、 O^{2-} 方向に伸びている $3z^2 - r^2$, $x^2 - y^2$ 軌道ではエネルギーが上がり、 O^{2-} の間隙に向けて伸びている xy , yz , zx 軌道のエネルギーは下がる。群論的には、 $D^{(2)} \downarrow O_h = \Gamma_3 \oplus \Gamma_5$ と簡約化されることを意味する。ここで、 Γ_3 は $3z^2 - r^2$, $x^2 - y^2$ 軌道を、 Γ_5 は xy , yz , zx 軌道を表す。次に、正八面体を z 方向に伸ばしたとすると、 $3z^2 - r^2$, $x^2 - y^2$ 軌道の内、 z 方向に伸びた $3z^2 - r^2$ 軌道は O^{2-} が遠ざかることでエネルギーが低下する一方、面内で広がっている $x^2 - y^2$ 軌道は O^{2-} が近づくためにエネルギーが上昇する。同様に、 xy , yz , zx 軌道の内、 yz , zx 軌道はエネルギーが下がり、 xy 軌道はエネルギーが上がる。つまり、 O_h から D_{4h} に対称性が低下したことで、 $\Gamma_3 \downarrow D_{4h} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$, $\Gamma_5 \downarrow D_{4h} = \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$ と簡約化される。 D_{4h} の Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 はそれぞれ $3z^2 - r^2$, $x^2 - y^2$, xy 軌道に対応し、 Γ_5 は yz , zx 軌道を意味する。

次に、結晶場分裂した 1 電子状態にエネルギーの低い軌道から順に電子を格納することを考える。母物質 La_2CuO_4 では、 Cu^{2+} となっていることから電子配置は $3d^9$ で、電子を 9 個詰めれば良い。このとき、スピン自由度を考慮すれば、各軌道、2 個ずつ電子を詰められることに注意すると、 $3z^2 - r^2$ 以下の軌道は完全に占有され、 $x^2 - y^2$ 軌道は電子が 1 個詰まった状態となる。したがって、 $3z^2 - r^2$ と $x^2 - y^2$ 軌道のエネルギー分裂が大きければ、ミニマルモデルとしては $x^2 - y^2$ 軌道のみを考慮すればよいことが分かる¹⁹。

以上の議論から、軌道自由度を無視することが、少なくとも部分的には正当化されたところで、具体的なモデルに移る。最初に述べた通り、電子間相互作用は後から導入するとして、まずは、1 電子ハミルトニアンを書き下す。1 電子ハミルトニアンとして以下のタイトバインディングモデルを採用する。

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (48)$$

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}. \quad (49)$$

ここで、 $t_{i,j}$ は i - j サイト間の遷移積分で、電子の運動エネルギーとイオンからの周期ポテンシャルの効果が入っている。尚、サイト i の位置ベクトルは格子定数を $a = 1$ として $\mathbf{R}_i = i_x \mathbf{e}_x + i_y \mathbf{e}_y$ で与えられるものとする。 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ はエネルギー分散で $t_{i,j}$ のフーリエ成分表示に対応する。簡単のために、図 6 (a) に示されるような最近接の遷移積分のみを取り入れたモデルを考える²⁰。すなわち、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x + \cos k_y)$ とする。以降 t をエネルギーの単位とする。

エネルギー分散、状態密度、Fermi 面を図 6(b)-(d) に示す。Fermi 準位近傍の電子状態が特に重要である。粒子数の変化とともに Fermi 準位の位置は変化するが、電子数が少ない (ホールドープ量が多い) 場合、Fermi 面は自由電子気体のものと似た丸い形状になる。ホールを抜いていく (電子数を増やす) と Fermi 準位が上昇し、Fermi 面は大きく変化する

¹⁹ d - p 模型で Cu の $x^2 - y^2$ 軌道と O の p 軌道との反結合軌道を考えることになる [62,63]。

²⁰ 最近接の遷移積分のみでは、第一原理計算等により得られている Fermi 面から幾分か差異が生じる。3 次最近接程度まで取り込むと Fermi 面が比較的良く再現される。

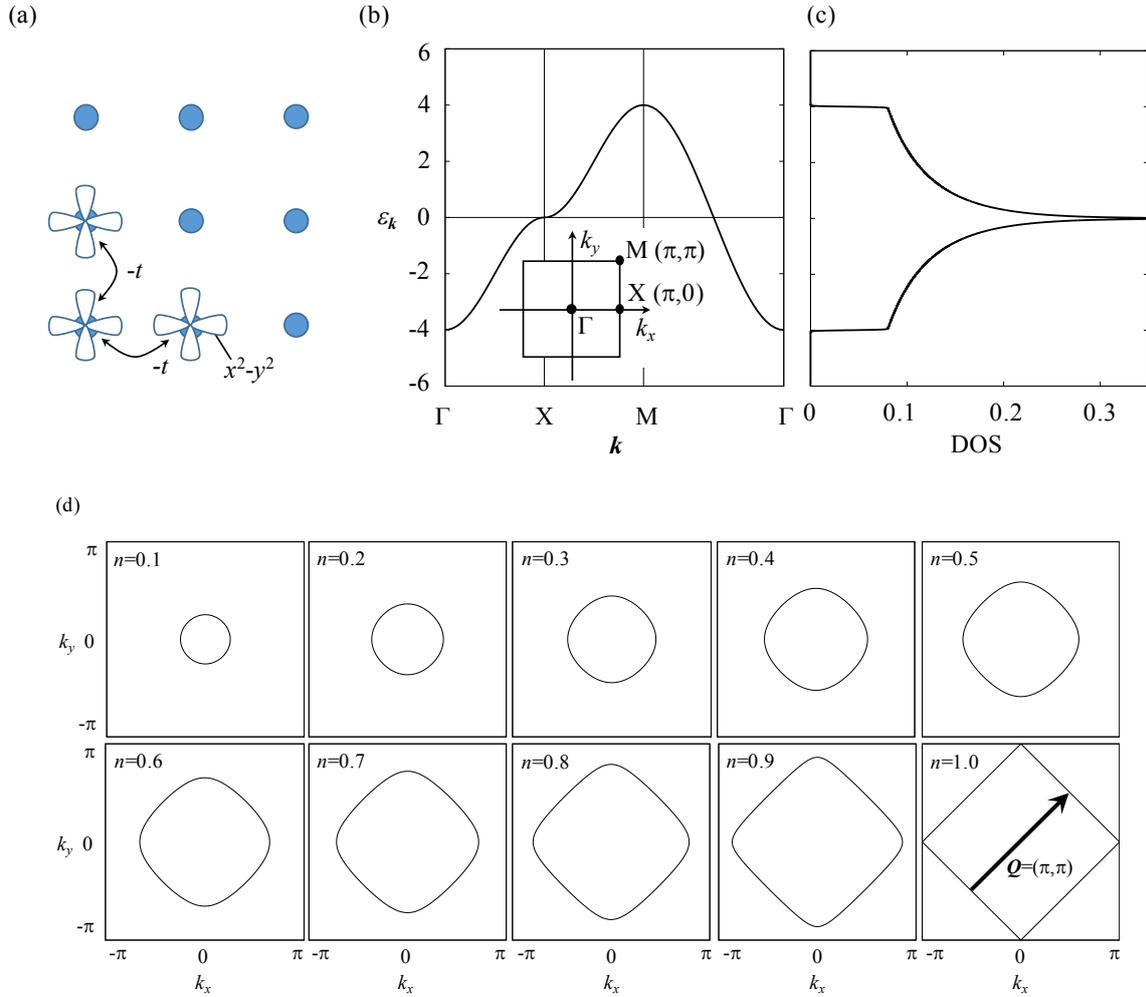


図 6: (a) 正方格子上の単一軌道模型の模式図、(b) 高対称線上のエネルギー分散、(c) 状態密度、(d) 電子密度 n と Fermi 面の変化の様子。 \mathbf{Q} はネスティングベクトル。

る。half-filling のときが最も特徴的で、Fermi 面を $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ ずらすと別の位置の Fermi 面と完全に重なることが見て取れる。これは完全ネスティングと呼ばれ、以下で見るように応答関数に多大な影響を与える。また、完全に重ならない場合でも、適当な波数ベクトル \mathbf{Q} だけ Fermi 面を移動した時に、Fermi 面が重なる領域が大きいとき、「ネスティングが良い」などと言い、 \mathbf{Q} をネスティングベクトルと呼ぶ。

次に、スピン感受率、電荷感受率について見てみよう。 i サイトにおける磁気モーメントを $\mathbf{m}_i = g\mu_B \mathbf{s}_i$ とする。尚、第二量子化を用いてスピン密度演算子 \mathbf{s}_i は Pauli 行列を $\boldsymbol{\sigma}$ として、 $\mathbf{s}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} c_{i\sigma_1}^\dagger [\boldsymbol{\sigma}]_{\sigma_1 \sigma_2} c_{i\sigma_2}$ と書くことができる。 z 成分について具体的に書けば、 $s_{iz} = \frac{1}{2}(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow})$ である。同様に、電荷密度演算子は $n_i = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}$ と書かれる。

演算子 \mathcal{O} に対し、期待値からのずれの演算子を $\delta\mathcal{O} = \mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle$ と定義すると、 z 方向の動的スピン感受率 $\chi_{s_z}(\mathbf{q}, \omega)$ 、動的電荷感受率 $\chi_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega)$ は次のように与えられる。

$$\chi_{s_z}(\mathbf{q}, \omega) = N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} i\theta(t) \langle [\delta m_{\mathbf{q}z}(t), \delta m_{\mathbf{q}z}^\dagger] \rangle = \frac{g^2 \mu_B^2}{4} \sum_{\sigma\sigma'} \chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, \omega), \quad (50)$$

$$\chi_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega) = N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} i\theta(t) \langle [\delta n_{\mathbf{q}}(t), \delta n_{\mathbf{q}}^\dagger] \rangle = \sum_{\sigma\sigma'} \chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, \omega), \quad (51)$$

$$\chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, \omega) = N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} i\theta(t) \langle [\delta n_{\mathbf{q}\sigma\sigma}(t), \delta n_{\mathbf{q}\sigma'\sigma'}^\dagger] \rangle. \quad (52)$$

ここで、 $\mathbf{m}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{m}_i e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$ 、 $n_{\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \sum_i n_i e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$ 、 $n_{\mathbf{q}\sigma\sigma'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}$ である。また、 η は正の無限小量。記述の簡便さのため、 $\bar{\chi}_{s_z}(\mathbf{q}, \omega) \equiv 2\chi_{s_z}(\mathbf{q}, \omega)/g^2 \mu_B^2$ 、 $\bar{\chi}_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \chi_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega)/2$ を導入しておく。

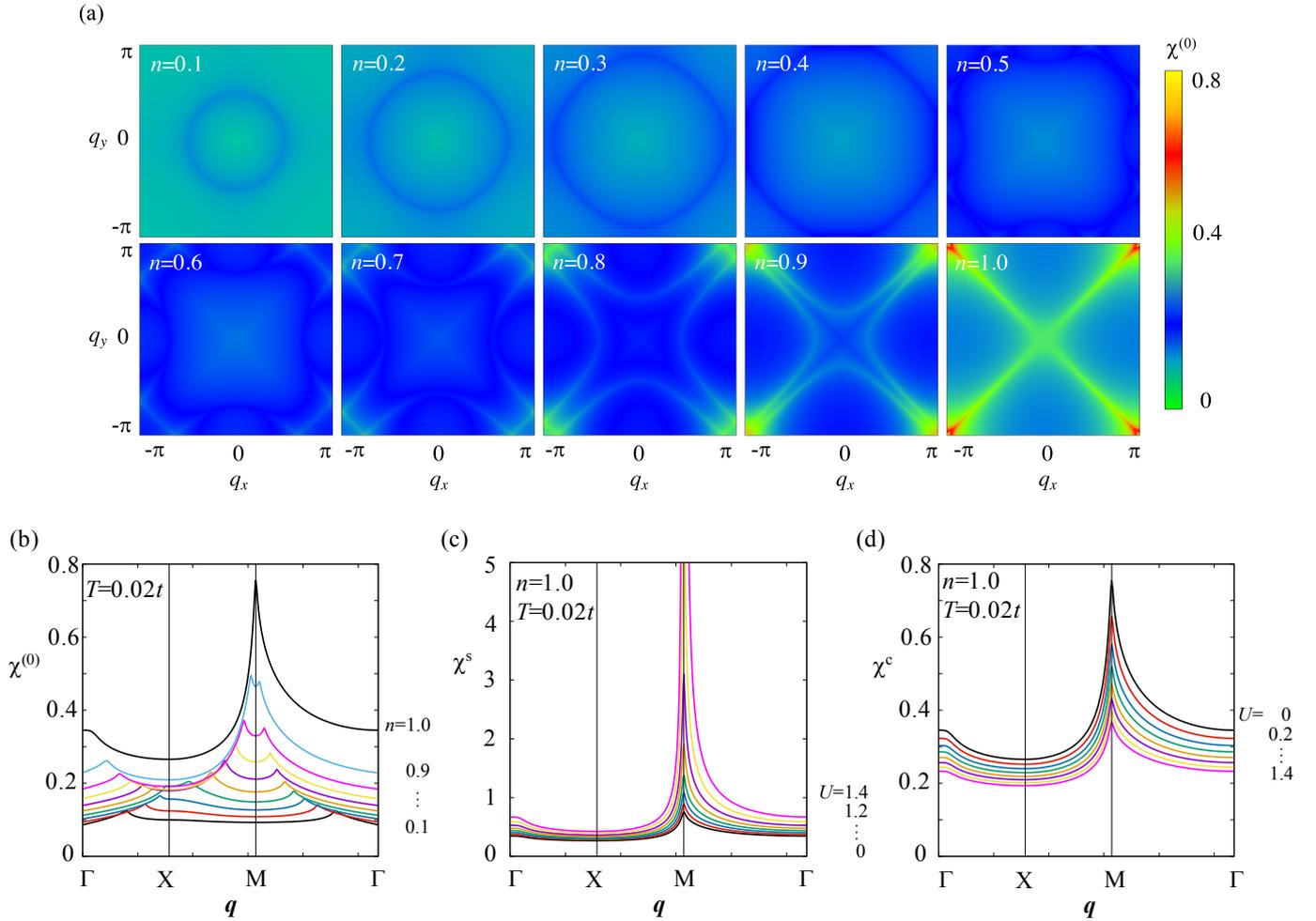


図 7: (a), (b) $T = 0.02t$ における裸のスピ感受率 $\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$ 。 (c) $T = 0.02t$, $n = 1.0$ において RPA で得られたスピ感受率 $\bar{\chi}_{s_z}(\mathbf{q}, 0)$ 、 (d) 電荷感受率 $\bar{\chi}_{\text{charge}}(\mathbf{q}, 0)$ 。

相互作用がない場合、

$$\bar{\chi}_{s_z}(\mathbf{q}, \omega) = \bar{\chi}_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (53)$$

$$\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu)}{\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\eta}, \quad (54)$$

が得られる (付録 B 参照) [64-69]。ここで、 $\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$ は既約 (裸) の感受率、 $f(\varepsilon) = 1/(e^{\varepsilon/T} + 1)$ である。 $\omega = 0$ において静的スピ感受率について見てみる。式 (54) で $\omega = 0$ として、

$$\chi^{(0)}(\mathbf{q}, 0) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}. \quad (55)$$

被積分関数が大きくなるのは、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}, \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \sim \mu$ となる場合、すなわち、 $\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}$ ともに Fermi 波数近傍に位置する場合である。このような事情から Fermi 面の形状と既約感受率が深く関係していることが分かるだろう。図 7 (a), (b) に $\chi^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ を示す。 $n = 1$ の場合、 $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ の完全ネスティングがあるため、 $\chi^{(0)}(\mathbf{Q}, 0)$ に非常に鋭いピークが現れている。ホールをドーブしていくと、ネスティングが悪くなるためピーク構造は著しく抑制され、 $\chi^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ の \mathbf{q} 依存性はなだらかになっていく。

次に相互作用の影響を考えよう。相互作用として次のような局所的なクーロン斥力 (Hubbard 相互作用) を考える。

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} U \sum_i \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i-\sigma}^{\dagger} c_{i-\sigma} c_{i\sigma} = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (56)$$

相互作用を厳密に取り扱うことはできないので、乱雑位相近似 (RPA) の範囲で取り入れる。RPA の範囲でスピ感受

率、電荷感受率は、

$$\bar{\chi}_{s_z}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}, \quad \bar{\chi}_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{1 + U\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (57)$$

で与えられる [64–69]。相互作用 U によって、スピン感受率は増強され、電荷感受率は抑制される (図 7 (c), (d) 参照)。温度を下げたときに分母が 0 となると感受率が発散し、2 次相転移が起こる。例えば $n = 1$ では、 $\bar{\chi}^s(\mathbf{Q}, 0)$ [$\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$] が最初に発散し、転移温度以下で m_{Q_z} が有限になる。実空間では、 $m_{iz} = m_{Q_z} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i} = (-1)^{i_x + i_y} m_{Q_z}$ という Néel 的な反強磁性秩序が起こることになる。

3.3 多軌道遍歴電子系における一般的模型

前節では単一軌道模型を導入し、簡単な解析を行った。本節ではこれを多軌道模型に拡張する。多軌道系の 1 電子ハミルトニアン (タイトバインディング模型) は一般的に次のように書ける。

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j} \sum_{\xi, \xi'} H_{0,i\xi,j\xi'} c_{i\xi}^\dagger c_{j\xi'} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi, \xi'} \tilde{H}_{0,\xi,\xi'}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\xi}^\dagger c_{\mathbf{k}\xi'}, \quad (58)$$

$$c_{i\xi} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\xi} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}. \quad (59)$$

ここでは、一般的な議論を行うため、便宜上 $\xi = 1, 2, \dots$ といった具合に内部状態のラベルを単なる数字で書くことにしよう。

上式の段階で単一軌道模型との違いが表れている。単一軌道模型の時は、フーリエ成分表示しただけで、1 電子ハミルトニアンは対角化されていたが、多軌道模型の場合は、それだけでは一般に対角化されず、ユニタリ変換をさらに行う必要がある。この事情を見やすくするために、 $\tilde{H}_{0,\xi,\xi'}(\mathbf{k})$ を要素とする行列 $\hat{H}_0(\mathbf{k})$ を導入するとともに、生成消滅演算子を次のようにベクトル表記する。

$$C_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}1} \\ c_{\mathbf{k}2} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad C_{\mathbf{k}}^\dagger = (c_{\mathbf{k}1}^\dagger, c_{\mathbf{k}2}^\dagger, \dots). \quad (60)$$

これらを用いると 1 電子ハミルトニアンは次のように書くことができる。

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{H}_0(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}}. \quad (61)$$

$\hat{H}_0(\mathbf{k})$ を対角化するユニタリ行列を $\hat{U}(\mathbf{k})$ とすると、

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{U}(\mathbf{k}) \hat{U}^\dagger(\mathbf{k}) \hat{H}_0(\mathbf{k}) \hat{U}(\mathbf{k}) \hat{U}^\dagger(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu} \varepsilon_{\mathbf{k}\nu} a_{\mathbf{k}\nu}^\dagger a_{\mathbf{k}\nu}, \quad (62)$$

$$\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \hat{U}^\dagger(\mathbf{k}) \hat{H}_0(\mathbf{k}) \hat{U}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \varepsilon_{\mathbf{k}2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\mathbf{k}3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (63)$$

$$a_{\mathbf{k}\nu} = \sum_{\xi} U_{\xi\nu}^*(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\xi}, \quad c_{\mathbf{k}\xi} = \sum_{\nu} U_{\xi\nu}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\nu}, \quad (64)$$

と書くことができる。 $a_{\mathbf{k}\nu}^{(\dagger)}$ は波数 \mathbf{k} 、バンド ν の電子を消滅 (生成) する演算子で、 $c_{\mathbf{k}\xi}^{(\dagger)}$ の線形結合で書かれる。以降、 $|\xi\rangle$ を基底に取った表示を軌道表示、 $|\nu\rangle$ を基底に取った表示をバンド表示と呼ぶことにする。

相互作用項としては一般的に非局所的なものを考えることもできるが、簡単のため、軌道表示で局所的な項のみを考

えることにする。すなわち、相互作用項として、

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\{\xi_i\}} I_{\xi_1 \xi_2 \xi_3 \xi_4} c_{i\xi_1}^\dagger c_{i\xi_2}^\dagger c_{i\xi_3} c_{i\xi_4} \quad (65)$$

$$= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\{\xi_i\}} I_{\xi_1 \xi_2 \xi_3 \xi_4} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\xi_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\xi_2}^\dagger c_{\mathbf{k}'\xi_3} c_{\mathbf{k}\xi_4} \quad (66)$$

$$= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\{\xi_i\}} I_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4}^{\text{band}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_2}^\dagger a_{\mathbf{k}'\nu_3} a_{\mathbf{k}\nu_4}, \quad (67)$$

$$I_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4}^{\text{band}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) = \sum_{\{\xi_i\}} U_{\xi_1 \nu_1}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) U_{\xi_2 \nu_2}^*(\mathbf{k}' - \mathbf{q}) I_{\xi_1 \xi_2 \xi_3 \xi_4} U_{\xi_3 \nu_3}(\mathbf{k}') U_{\xi_4 \nu_4}(\mathbf{k}), \quad (68)$$

を考える。バンド表示に直すと相互作用 $I_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4}^{\text{band}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q})$ は一般に波数依存性を持つことが分かる。これは、軌道表示で相互作用 $I_{\xi_1 \xi_2 \xi_3 \xi_4}$ が局所的であっても、軌道表示を対角化する基底が \mathbf{k} に依存するためにバンド表示では非局所的な効果を含むことを意味している。

最後に応答関数について見てみよう。サイト i 上の (多極子) 演算子 \mathcal{O}_i は第二量子化表示で、

$$\mathcal{O}_i = \sum_{\xi\xi'} \mathcal{O}_{\xi\xi'} c_{i\xi}^\dagger c_{i\xi'}, \quad \mathcal{O}_{\xi\xi'} = \langle \xi | \mathcal{O} | \xi' \rangle, \quad (69)$$

と書かれ、動的応答関数は、

$$\chi_{\mathcal{O}}(\mathbf{q}, \omega) = N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} i\theta(t) \langle [\delta \mathcal{O}_{\mathbf{q}}(t), \delta \mathcal{O}_{\mathbf{q}}^\dagger] \rangle = \sum_{\{\xi_i\}} \mathcal{O}_{\xi_1 \xi_2} \bar{\chi}_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4}(\mathbf{q}, \omega) \mathcal{O}_{\xi_4 \xi_3}, \quad (70)$$

$$\bar{\chi}_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4}(\mathbf{q}, \omega) = N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} i\theta(t) \langle [\delta n_{\mathbf{q}\xi_1 \xi_2}(t), \delta n_{\mathbf{q}\xi_3 \xi_4}^\dagger] \rangle, \quad (71)$$

$$n_{\mathbf{q}\xi\xi'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\xi}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\xi'} = n_{-\mathbf{q}\xi'\xi}^\dagger, \quad (72)$$

と与えられる。結局は一般化感受率 $\bar{\chi}_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4}(\mathbf{q}, \omega)$ を求める問題に帰着する。外場や相互作用がない場合の一般化感受率 $\chi_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$ は、

$$\chi_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu\nu'} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} - \mu)}{\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}\nu} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} + i\eta} U_{\xi_1 \nu}^*(\mathbf{k}) U_{\xi_2 \nu'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) U_{\xi_3 \nu}(\mathbf{k}) U_{\xi_4 \nu'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad (73)$$

と求めることができる (付録 B 参照)。単一軌道の場合と異なるのは波動関数 $U_{\xi\nu}(\mathbf{k})$ の重みが掛かることである。単一軌道模型のときには、ネスティングがあれば、ネスティングベクトルに対応する波数において感受率はピークを持っていたが、多軌道の場合はそれほど単純ではない。仮にネスティングがあったとしても $U_{\xi\nu}(\mathbf{k})$ あるいは $U_{\xi\nu'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ の絶対値が著しく小さい場合は感受率の値も小さくなる。よって、多軌道系においてはバンド構造のみならず、どのバンドにどの軌道がどれだけ寄与しているかといった情報が重要になってくる。言い換えれば、軌道表示から出発すると軌道自由度の効果は波動関数 $U_{\xi\nu}(\mathbf{k})$ を通じて反映される。また、局在系では複数の結晶場準位を考慮すると、異なる結晶場準位間の励起を介した van Vleck 項が現れるが、それに対応して遍歴電子系ではバンド間遷移の寄与が現れる。

3.4 2 軌道 (d_{yz}, d_{zx} 軌道) 模型における秩序・揺らぎ

この小節では最も簡単な多軌道模型である「スピン軌道相互作用を無視した 2 軌道模型」を例に取って、軌道自由度の物理が遍歴電子系においてどのような形で現れるかを見てみる [41, 70]。

現実との対応としては、 Sr_2RuO_4 や $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_7$ などの Ru 酸化物が考えられる。 Sr_2RuO_4 ではスピン 3 重項超伝導 [71–73]、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ では電気四極子秩序の可能性がそれぞれ指摘されており [32–35]、両者とも大変注目されている物質である。 Sr_2RuO_4 は La_2CuO_4 と同じ結晶構造をしており、La を Sr で、Cu を Ru で置き換えたものである。Ru は基本的には Ru^{4+} となっており、 $4d^4$ の電子配置となっている。スピン軌道相互作用を無視し²¹、エネルギーの低い順

²¹ $4d$ 軌道に対するスピン軌道相互作用 λ の効果は $3d$ 軌道に対するそれよりも大きいかもしれないが、例えば、超伝導転移温度 T_{sc} に対しては Fermi 準位を E_F として λ/E_F の程度の寄与しかないため、 T_{sc} の決定にはあまり重要でないと言えるだろう [74, 75]。しかしながら、多極子秩序状態の議論において重要となる場面もあるため [44]、 λ の重要度はどのような物理を議論するかによって考えられる。

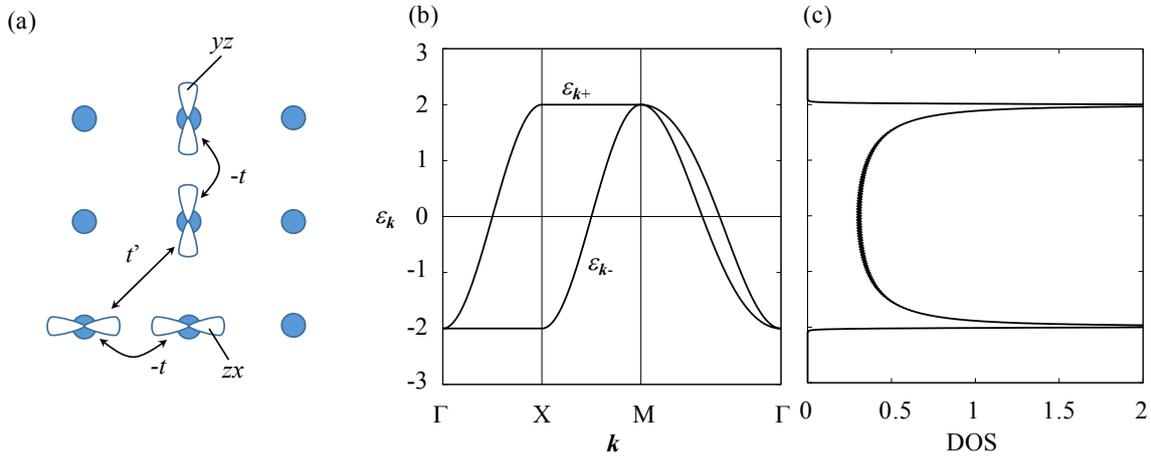


図 8: (a) 正方格子上の 2 軌道模型の模式図。(b) $t = 1, t' = 0.1$ におけるエネルギーバンド、(c) 状態密度。

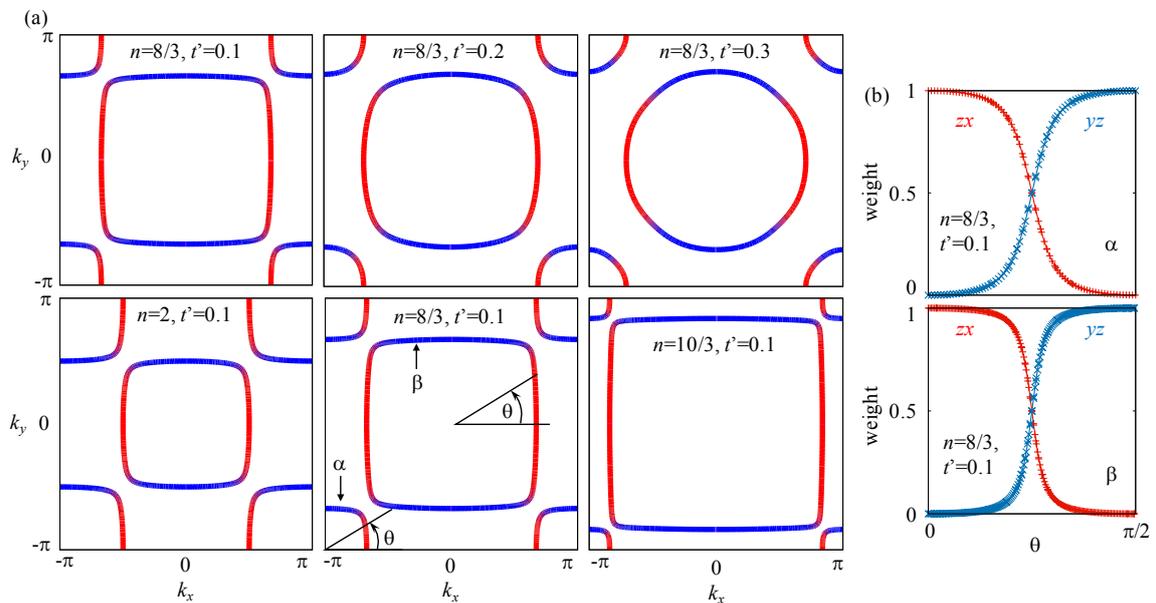


図 9: (a) 様々な電子密度 n, t' に対する 2 軌道模型の Fermi 面。赤色 (青色) は zx (yz) 軌道が主成分であることを表す。(b) $n = 8/3, t = 1, t' = 0.1$ における Fermi 面上の各軌道の重み。

番に電子を 4 つ収納すると Γ_5 (zx, yz) 軌道に電子が半分詰まった状態となるため、 zx, yz 軌道が Fermi 準位近傍に現れると予想される。実際には、 zx, yz 軌道と Γ_4 (xy) 軌道の結晶場分裂は比較的小さいため、 xy 軌道も Fermi 面を形成することが知られている。しかし、ここでは、模型の簡単化のため、 zx, yz 軌道のみを考慮する²²。

単一軌道の場合と同様、1 電子ハミルトニアンから出発しよう。 yz (zx) 軌道間の y (x) 方向の最近接の遷移積分 t 、 yz - zx 軌道間の次近接の遷移積分 t' を取り込むと 1 電子ハミルトニアンは次のように書ける。

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j} \sum_{\ell,m} \sum_{\sigma} t_{i\ell,jm} c_{i\ell\sigma}^\dagger c_{jm\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\ell,m} \sum_{\sigma} \tilde{H}_{0,\ell,m}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\ell\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}m\sigma}, \quad (74)$$

$$\tilde{H}_0(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -2t \cos k_x & 4t' \sin k_x \sin k_y \\ 4t' \sin k_x \sin k_y & -2t \cos k_y \end{pmatrix}. \quad (75)$$

軌道の重なりが大きい方向に遷移積分が大きいため、 $t \gg t'$ が成立しているだろう²³。以降 t をエネルギーの単位とする。

²² xy 軌道が超伝導や [51, 74] d 波 Pomeranchuk 不安定性を導くという議論もある [36, 49]。

²³ 実際、 Sr_2RuO_4 や $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ では第一原理計算によるバンド構造を再現するには、 $t \gg t'$ である必要がある。

$\hat{H}_0(\mathbf{k})$ は 2×2 行列なので、簡単に対角化することができ、エネルギー分散は、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} = -t(\cos k_x + \cos k_y) \pm \sqrt{t^2(\cos k_x - \cos k_y)^2 + 16t'^2 \sin^2 k_x \sin^2 k_y}, \quad (76)$$

$$\hat{U}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (77)$$

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{t(\cos k_x - \cos k_y)}{\sqrt{t^2(\cos k_x - \cos k_y)^2 + 16t'^2 \sin^2 k_x \sin^2 k_y}} \right], \quad (78)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{t(\cos k_x - \cos k_y)}{\sqrt{t^2(\cos k_x - \cos k_y)^2 + 16t'^2 \sin^2 k_x \sin^2 k_y}} \right], \quad (79)$$

$$u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{2t' \sin k_x \sin k_y}{\sqrt{t^2(\cos k_x - \cos k_y)^2 + 16t'^2 \sin^2 k_x \sin^2 k_y}}, \quad (80)$$

となる。

$t' = 0.1t$ におけるエネルギーバンドを図 8 (b) に示す。顕著な特徴として、 Γ -X 軸上では $\varepsilon_{\mathbf{k}-}$ に、X-M 軸上では $\varepsilon_{\mathbf{k}+}$ に分散がないことが見て取れる。これはハミルトニアンを見れば明らかで、 $(0, k_y)$, (π, k_y) , $(k_x, 0)$, (k_x, π) 軸上では、ハミルトニアンの非対角項が消えてしまうことによる。一方、対角項は軌道の対称性を反映して、 k_x, k_y のいずれかにしか依存しないため、結果として分散のないバンドが現れることになる。すなわち、 zx (yz) 軌道が x (y) 方向に運動しやすいという性質が、Brillouin 域の一部の対称点では色濃く反映されるということになる。また、各軌道が 1 方向に運動しやすいということは、系の 1 次元性が強いと捉えることもできるが、実際、図 8 (c) に示される状態密度は 1 次元格子タイトバインディング模型の状態密度と類似している。

多極子応答を決める上で重要となる Fermi 面と Fermi 面上における各軌道の重みを図 9 に示す。Fermi 速度は Fermi 面に直交するので、系の 1 次元性は Fermi 面が四角いときに強く、丸いときに弱いということになる。 t' を大きくすると Fermi 面が丸まっていく様子が見て取れる。また、各軌道の重みは Fermi 面上で大きく異なっており、Fermi 速度の x (y) 成分が大きい部分は主に zx (yz) 軌道で構成されている。

以上の 1 電子状態の性質を踏まえて多極子応答関数の議論に移ろう。活性な多極子は、1 電子波動関数の軌道部分の積表現を既約分解することにより、 $[\Gamma_5 \otimes \Gamma_5] = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{3g} \oplus \Gamma_{4g}$, $\{\Gamma_5 \otimes \Gamma_5\} = \Gamma_{2u}$ となる。 Γ_{1g} は電気単極子、 Γ_{3g}, Γ_{4g} は電気四極子 $O_2^2 \propto \ell_x^2 - \ell_y^2$, $O_{xy} \propto \ell_x \ell_y + \ell_y \ell_x$, Γ_{2u} は軌道磁気双極子 ℓ_z に対応している。 $|yz\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\ell_z = +1\rangle + |\ell_z = -1\rangle)$, $|zx\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\ell_z = +1\rangle - |\ell_z = -1\rangle)$ であるので、多極子演算子の軌道部分の行列要素は Stevens 因子などの比例定数を除いて、

$$O_2^2 = \begin{matrix} |zx\rangle & |yz\rangle \\ \langle zx| & \langle yz| \end{matrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \tau_z, \quad O_{xy} = \begin{matrix} |zx\rangle & |yz\rangle \\ \langle zx| & \langle yz| \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \tau_x, \quad \ell_z = \begin{matrix} |zx\rangle & |yz\rangle \\ \langle zx| & \langle yz| \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \tau_y, \quad (81)$$

と与えられる。ここで、 $|zx\rangle, |yz\rangle$ の 2 状態が張る擬スピン空間を考え、対応する Pauli 行列 τ_x, τ_y, τ_z を導入した。第二量子化表示で i サイト上の多極子演算子を頭書き下すと、 $\sum_{\ell\ell'\sigma} c_{i\ell\sigma}^\dagger [\tau_a]_{\ell\ell'} c_{i\ell'\sigma}$ ($a = x$ for O_{xy} , $a = y$ for ℓ_z , $a = z$ for O_2^2) となる。多極子揺らぎについて調べなければ、対応する多極子演算子の感受率を定義通り計算すれば良いが、スピン空間に $SU(2)$ 対称性があるため、スピンに関して対称化・反対称化した感受率を導入すると便利である。

$$\begin{aligned} \chi_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, \omega) &\equiv \frac{1}{2} \sum_{\{\sigma_i\}} [\sigma_0]_{\sigma_1 \sigma_2} [\sigma_0]_{\sigma_4 \sigma_3} \chi_{\ell_1 \sigma_1 \ell_2 \sigma_2 \ell_3 \sigma_3 \ell_4 \sigma_4}(\mathbf{q}, \omega) \\ &= \frac{1}{2} [\chi_{\ell_1 \uparrow \ell_2 \uparrow \ell_3 \uparrow \ell_4 \uparrow}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{\ell_1 \downarrow \ell_2 \downarrow \ell_3 \downarrow \ell_4 \downarrow}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{\ell_1 \uparrow \ell_2 \uparrow \ell_3 \downarrow \ell_4 \downarrow}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{\ell_1 \downarrow \ell_2 \downarrow \ell_3 \uparrow \ell_4 \uparrow}(\mathbf{q}, \omega)], \quad (82) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, \omega) &\equiv \frac{1}{2} \sum_{\{\sigma_i\}} [\sigma_z]_{\sigma_1 \sigma_2} [\sigma_z]_{\sigma_4 \sigma_3} \chi_{\ell_1 \sigma_1 \ell_2 \sigma_2 \ell_3 \sigma_3 \ell_4 \sigma_4}(\mathbf{q}, \omega) \\ &= \frac{1}{2} [\chi_{\ell_1 \uparrow \ell_2 \uparrow \ell_3 \uparrow \ell_4 \uparrow}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{\ell_1 \downarrow \ell_2 \downarrow \ell_3 \downarrow \ell_4 \downarrow}(\mathbf{q}, \omega) - \chi_{\ell_1 \uparrow \ell_2 \uparrow \ell_3 \downarrow \ell_4 \downarrow}(\mathbf{q}, \omega) - \chi_{\ell_1 \downarrow \ell_2 \downarrow \ell_3 \uparrow \ell_4 \uparrow}(\mathbf{q}, \omega)]. \quad (83) \end{aligned}$$

表 4: Pauli 行列の組み合わせと多極子の対応表。この他にもスピンの横成分 σ_x, σ_y との組み合わせも存在するが、SU(2) 対称性より縦成分と等しい。

多極子	charge	s_z	O_2^2	O_{xy}	ℓ_z	T_z^β	T_{xyz}
Pauli 行列	$\tau_0\sigma_0$	$\tau_0\sigma_z$	$\tau_z\sigma_0$	$\tau_x\sigma_0$	$\tau_y\sigma_0$	$\tau_z\sigma_z$	$\tau_x\sigma_z$

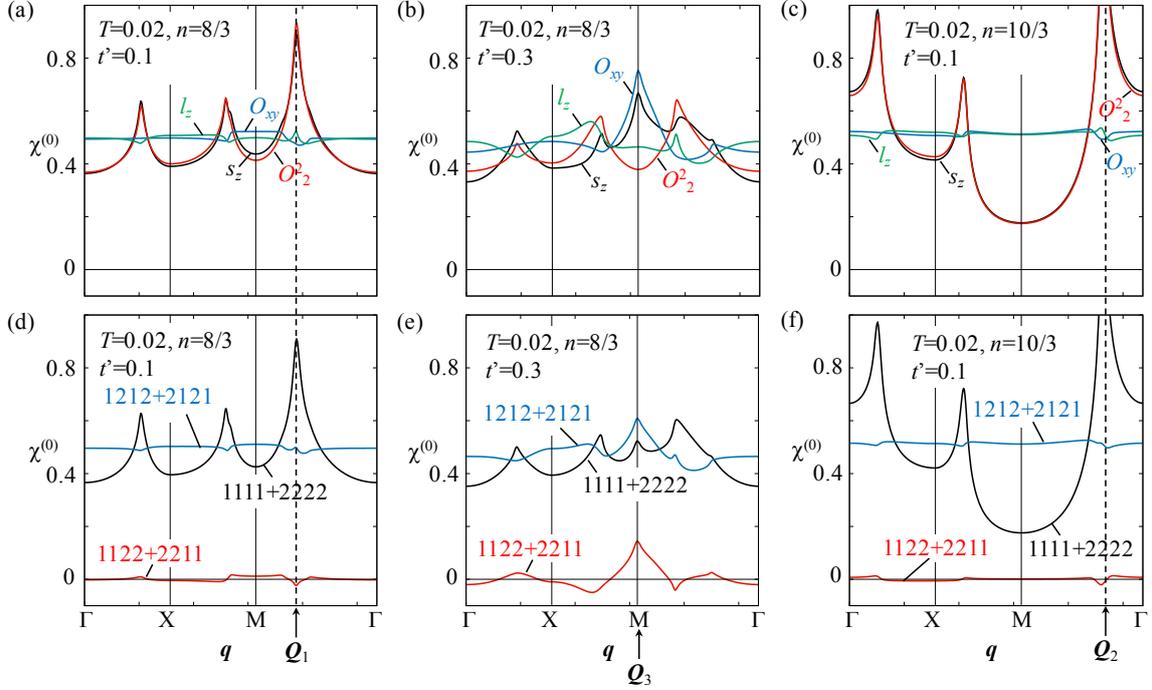


図 10: (a)-(c) 相互作用がない場合の静的多極子感受率。(d)-(f) 相互作用がない場合の一般化感受率。尚、 $\chi_{1122}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{2211}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{1221}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{2112}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$ が成り立つことに注意する。

ここで、 σ_0 はスピン空間の単位行列である。さらに擬スピン空間の単位行列を τ_0 として、

$$\chi_a^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \sum_{\{\ell_i\}} [\tau_a]_{\ell_1\ell_2} [\tau_a]_{\ell_4\ell_3} \chi_{\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, \omega), \quad (a = 0, x, y, z), \quad (84)$$

$$\chi_a^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \sum_{\{\ell_i\}} [\tau_a]_{\ell_1\ell_2} [\tau_a]_{\ell_4\ell_3} \chi_{\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, \omega), \quad (a = 0, x, y, z), \quad (85)$$

を導入すると、スピン感受率 $\chi_{s_z}(\mathbf{q}, \omega)$ 、電荷感受率 $\chi_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega)$ 、電気四極子感受率 $\chi_{O_2^2}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $\chi_{O_{xy}}(\mathbf{q}, \omega)$ 、軌道磁気双極子感受率 $\chi_{\ell_z}(\mathbf{q}, \omega)$ は $\chi_{s_z}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_0^{\downarrow}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $\chi_{\text{charge}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_0^{\uparrow}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $\chi_{O_2^2}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_z^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $\chi_{O_{xy}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_x^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $\chi_{\ell_z}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_y^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, \omega)$ と表される。また、磁気八極子演算子は電気四極子演算子とスピン磁気双極子演算子の組み合わせで $T_z^\beta \propto O_2^2 s_z$ 、 $T_{xyz} \propto O_{xy} s_z$ と表現できるため、磁気八極子感受率 $\chi_{T_z^\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $\chi_{T_{xyz}}(\mathbf{q}, \omega)$ は、 $\chi_{T_z^\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_z^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $\chi_{T_{xyz}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_x^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, \omega)$ と表される。表 4 に、Pauli 行列の組み合わせと多極子演算子の対応を示す。

相互作用がない場合の静的多極子感受率を図 10 (a)-(c) に示す。尚、相互作用がない場合は、

$$\chi_{s_z}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{\text{charge}}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{1111}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{2222}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{1122}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{2211}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (86)$$

$$\chi_{O_2^2}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{T_z^\beta}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{1111}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{2222}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) - \chi_{1122}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) - \chi_{2211}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (87)$$

$$\chi_{O_{xy}}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{T_{xyz}}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{1212}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{2121}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{1221}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{2112}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (88)$$

となることに注意する。ここで、 zx, yz 軌道に 1,2 と番号付けした。図 10 (a)-(c) に示される通り、 t' の値や電子数に応じて、多極子感受率の \mathbf{q} 依存性や相対的な大小関係が大きく変化する。これは、先述した Fermi 面や波動関数 $U_{\ell\nu}(\mathbf{k})$ の変化によるものである。例えば、 $t' = 0.1$ では $\chi_{s_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と $\chi_{O_2^2}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ は強い波数依存性を持つ一方、 $\chi_{\ell_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と

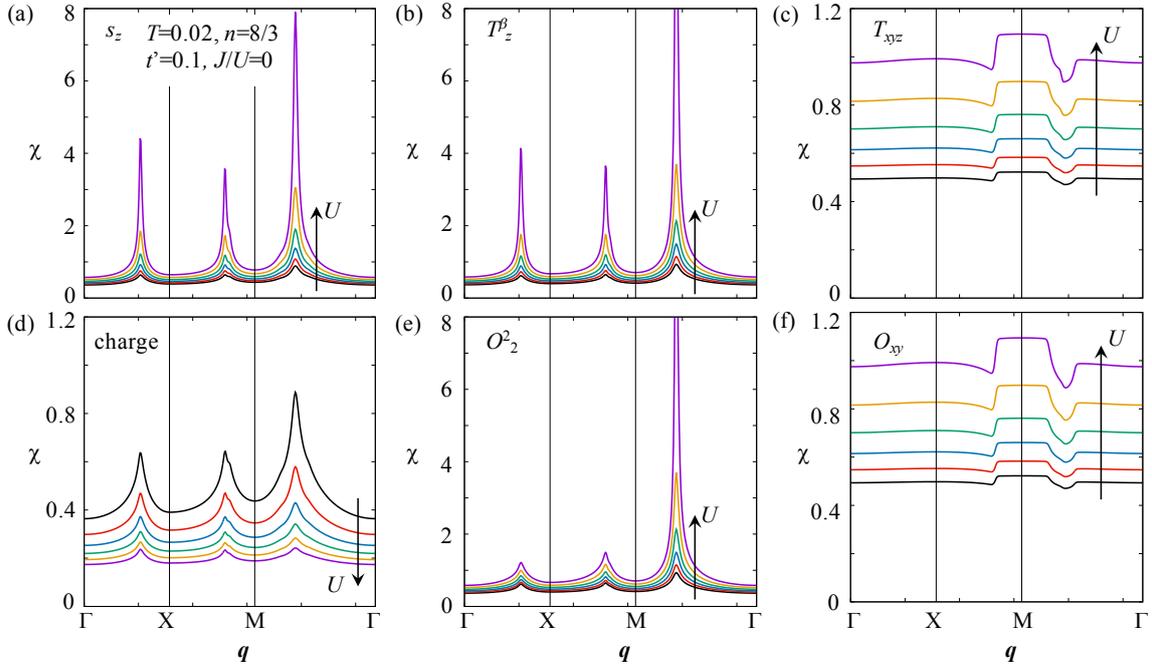


図 11: RPA によって得られる $n = 8/3, T = 0.02, t' = 0.1, J/U = 0, U = 0, 0.4, \dots, 2.0$ における多極子感受率。

$\chi_{O_{xy}}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ は波数依存性をほとんど持たない。また、電子数によって感受率のピーク位置が大きく異なっており、 $n = 8/3$ では $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_1 \sim (2\pi/3, 2\pi/3)$ にピークが見られるが、電子数を増加させ $n = 10/3$ とすると、ネスティングベクトルが変化しピーク位置は $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_2 \sim (\pi/3, \pi/3)$ に変化する。 $t' = 0.1$ のときは、 $n = 8/3, 10/3$ いずれの場合も $\chi_{s_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と $\chi_{O_2}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ はほとんど同じ振る舞いを示すものの、わずかながら $\chi_{O_2}^{(0)}(\mathbf{Q}_{1(2)}, 0) > \chi_{s_z}^{(0)}(\mathbf{Q}_{1(2)}, 0)$ が成立しており、 $\chi_{O_2}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ が最大となっている。次に、 $t' = 0.3$ の場合について見てみる。 $\chi_{l_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と $\chi_{O_{xy}}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ にも顕著な波数依存性が現れていることが分かる。また、 $\chi_{O_{xy}}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ が最大となっており、ピーク位置は $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_3 = (\pi, \pi)$ である。以上の振る舞いを理解するには、図 10(d)-(f) に示すように感受率を成分ごとに分けて見るのが良い。元々、 $t' = 0$ では、 $\chi_{1122}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2211}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) = 0$ となっているため、 $t' = 0.1$ でも $\chi_{1122}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2211}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ は非常に小さい。よって、 $t' = 0.1$ のときは $\chi_{1111}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2222}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ が $\chi_{s_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と $\chi_{O_2}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ の \mathbf{q} 依存性をほとんど決めている。同様に、 $\chi_{l_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と $\chi_{O_{xy}}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ の振る舞いは、 $\chi_{1212}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2121}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ により決まる。 $t' = 0$ のとき、 $\chi_{1212}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2121}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) = \text{const.}$ であるため、 $t' = 0.1$ における $\chi_{1212}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2121}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ の波数依存性は大変弱い。一方、 $t' = 0.3$ のときは $\chi_{1212}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2121}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ は顕著な波数依存性を示す。また、 $\chi_{1122}^{(0)}(\mathbf{q}, 0) + \chi_{2211}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ が $t' = 0.1$ の場合と比べて大きくなるとともに強い波数依存性を持つようになり、 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ で最大となる。このことが、 $\chi_{O_{xy}}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と $\chi_{s_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ では $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ にピークを持つ一方、 $\chi_{O_2}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ と $\chi_{l_z}^{(0)}(\mathbf{q}, 0)$ では $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ にはピークを持たないという違いを生んでいる。

次に RPA の範囲で相互作用の効果について調べる。相互作用としては、次のようなものを考える [76]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= \frac{1}{2}U \sum_i \sum_{\ell} \sum_{\sigma} c_{i\ell\sigma}^{\dagger} c_{i\ell-\sigma}^{\dagger} c_{i\ell-\sigma} c_{i\ell\sigma} + \frac{1}{2}U' \sum_i \sum_{\ell \neq \ell'} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\ell\sigma}^{\dagger} c_{i\ell'\sigma'}^{\dagger} c_{i\ell'\sigma'} c_{i\ell\sigma} \\ &+ \frac{1}{2}J \sum_i \sum_{\ell \neq \ell'} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\ell\sigma}^{\dagger} c_{i\ell'\sigma'}^{\dagger} c_{i\ell\sigma'} c_{i\ell'\sigma} + \frac{1}{2}J' \sum_i \sum_{\ell \neq \ell'} \sum_{\sigma} c_{i\ell\sigma}^{\dagger} c_{i\ell-\sigma}^{\dagger} c_{i\ell'-\sigma} c_{i\ell'\sigma} \end{aligned} \quad (89)$$

$$= U \sum_i \sum_{\ell} n_{i\ell\uparrow} n_{i\ell\downarrow} + U' \sum_i \sum_{\ell > \ell'} n_{i\ell} n_{i\ell'} \quad (90)$$

$$- J \sum_i \sum_{\ell > \ell'} \left(2\mathbf{s}_{i\ell} \cdot \mathbf{s}_{i\ell'} + \frac{1}{2}n_{i\ell} n_{i\ell'} \right) + J' \sum_i \sum_{\ell \neq \ell'} c_{i\ell\uparrow}^{\dagger} c_{i\ell\downarrow}^{\dagger} c_{i\ell\downarrow} c_{i\ell\uparrow}. \quad (91)$$

U, U', J, J' はそれぞれ、軌道内斥力、軌道間斥力、Hund 結合、ペアホッピングと呼ばれる。 $U, U', J, J' > 0$ として、それぞれの項を見てみると U や J はスピンを揃えようとする傾向があることが分かる。また、 U' は 2 つの電子が異なる軌道を占有したときに生じるエネルギー利得であるため、軌道分極を促す働きがある。 J' は 2 つの電子が同一移動を占有しているときに別の軌道に 2 電子を遷移させることで生じるエネルギー利得を表すので、 J' は軌道分極を妨げる働きがある。

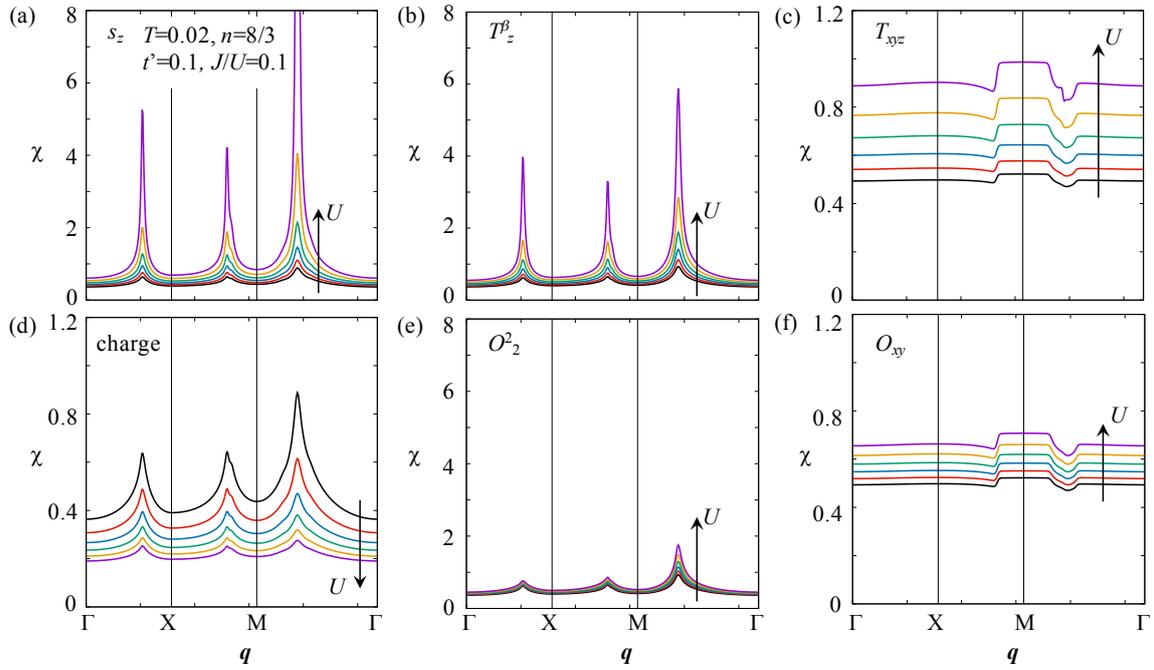


図 12: RPA によって得られる $n = 8/3$, $T = 0.02$, $t' = 0.1$, $J/U = 0.1$, $U = 0, 0.4, \dots, 2.0$ における多極子感受率。

尚、回転対称性の下では、 $U' = U - 2J$, $J = J'$ の関係がしばしば用いられる²⁴。結晶中ではこの関係式は厳密には成り立たないが、以下では特に断りがない限り、 $U' = U - 2J$, $J = J'$ を仮定する²⁵。ここで表式の簡潔さのため、感受率を軌道表示で次のように 4×4 の行列形式で表す。

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}, \omega) = \begin{pmatrix} \chi_{1111}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{1112}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{1121}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{1122}(\mathbf{q}, \omega) \\ \chi_{1211}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{1212}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{1221}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{1222}(\mathbf{q}, \omega) \\ \chi_{2111}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{2112}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{2121}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{2122}(\mathbf{q}, \omega) \\ \chi_{2211}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{2212}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{2221}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{2222}(\mathbf{q}, \omega) \end{pmatrix}. \quad (92)$$

このような行列表現を用いると、RPA の範囲で一般化感受率は次のように与えられる [83–87]。

$$\hat{\chi}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, \omega) = [\hat{1} - \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)\hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)}]^{-1} \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad \hat{\chi}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, \omega) = [\hat{1} - \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)\hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)}]^{-1} \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (93)$$

$$\hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)} = \begin{cases} -U \\ U' - 2J \\ -2U' + J \\ -J' \end{cases}, \quad \hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)} = \begin{cases} U & (\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = \ell_4) \\ U' & (\ell_1 = \ell_3 \neq \ell_2 = \ell_4) \\ J & (\ell_1 = \ell_2 \neq \ell_3 = \ell_4) \\ J' & (\ell_1 = \ell_4 \neq \ell_2 = \ell_3) \end{cases}. \quad (94)$$

図 11 に $J/U = 0$ のときの RPA の多極子感受率を示す。 U を大きくするとスピン感受率は増強されるのに対し、電荷感受率は抑制されるという振る舞いは単一軌道 Hubbard 模型と同様である。また、多軌道系に特徴的な高次多極子感受率は、電子間相互作用の効果によって増強されていることが分かる。 $\chi_{s_z}(\mathbf{q}, 0)$, $\chi_{T_z^{\beta}}(\mathbf{q}, 0)$, $\chi_{O_2}(\mathbf{q}, 0)$ が大きく増強されるが、 $\chi_{T_z^{\beta}}(\mathbf{q}, 0)$ が RPA の範囲では最も大きい。

最後に Hund 結合 J の効果を見るために、図 12 に $J/U = 0.1$ のときの RPA の多極子感受率を示す。 $J = 0$ の場合と比べると、 J の効果によって、 $\chi_{T_z^{\beta}}(\mathbf{q}, 0)$, $\chi_{O_2}(\mathbf{q}, 0)$ は抑制され、 $\chi_{s_z}(\mathbf{q}, 0)$ は増強されていることが見て取れる。

²⁴ 回転対称性下では独立な相互作用パラメータは 3 つあるが [19, 77–80]、本節で取り上げている模型では yz , zx 軌道のみ状態空間を考えているので、独立なパラメータは 2 つになる。 f 軌道では、独立なパラメータは 4 つである [79]。独立なパラメータを全て考慮するか否かによって基底状態が異なる場合があるので注意が必要である [80]。

²⁵ この仮定がどの程度正しいかは非自明な問題である。最近、第一原理計算から制限乱雑位相近似法 (cRPA: constrained RPA) によって見積りが行われている [81, 82]。その結果によれば、少なくとも $U > U' > J$ は成り立っているよう見える。しかし、cRPA は低エネルギーの有効模型に落とし込むときに、顕に取り込まれない外側のバンドからの遮蔽効果を RPA の範囲で取り扱う計算法であり、Hilbert 空間の制限方法に相互作用の値が大きく依存するため注意が必要である。

これまで見てきたように、遍歴描像から出発すると軌道自由度の効果は Fermi 面の形状や波動関数に反映され、その結果として、種々の多極子応答にも反映される。また、相互作用の効果によって、多極子感受率が抑制または増強されるが、その度合いは多極子毎に大きく異なる。

しかし、RPA の範囲では、磁気的な多極子、特に磁気双極子の相関を過大評価する傾向があるため、現実的な Hund 結合の値に対して電気多極子秩序と比較する上で問題がある。実際、動的平均場近似 (DMFT) [88–91]、自己無撞着パーテックス法 (SCVC 法) [41, 92]、汎関数繰り込み群法 (fRG) [42, 93] などと RPA との比較は、高次の多極子、特に電気多極子の相関を正しく記述するには 1 体近似を超えて多体効果を取り込む必要があることを強く示唆している。

3.5 揺らぎと超伝導

前節まで遍歴電子系における多極子揺らぎについて述べてきたが、本節では多極子揺らぎと超伝導の関係について概観する。

多極子揺らぎと超伝導の関係に移る準備として、スピン揺らぎや電荷揺らぎと超伝導の関係について復習しておく [54, 94–106]。軌道自由度がない場合、超伝導転移温度 T_{sc} を決定する式である線形化ギャップ方程式は (広い意味での) BCS 理論の範囲で次のように与えられる²⁶。

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\tanh\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}' - \mu}}{2T_{sc}}\right)}{2(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}'). \quad (95)$$

$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は波数 $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ を持った電子のペアが波数 $\mathbf{k}', -\mathbf{k}'$ へ散乱されることを表す有効相互作用で、多体効果に起因して一般には波数依存性を持っている。また、上式はギャップ方程式を $\Delta(\mathbf{k})$ に関して線形化することで得られるもので、固有ベクトル $\Delta(\mathbf{k})$ の絶対値には意味がなく適当に規格化されているとする。この線形化ギャップ方程式が解を持てば、限の T_{sc} が得られることになるが、どのような場合に解を持つか調べてみよう。尚、以下の議論では式 (95) 右辺にマイナスの因子が付いていることに十分注意して頂きたい。

まず、例として、よく知られた電子格子相互作用起源の超伝導について考えよう。電子格子相互作用によって超伝導が発現する場合、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -U_0 < 0$ のように波数依存性が無視できることから $\Delta(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} に依らず、ギャップ方程式は、

$$\Delta = U_0 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\tanh\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}' - \mu}}{2T_{sc}}\right)}{2(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)} \Delta, \quad (96)$$

となり、明らかに解を持つ。実際、両辺を Δ で割り、 \mathbf{k}' 積分を実行し T_{sc} について解けば、良く知られた表式 $T_{sc} = 1.13\omega_D \exp(-1/\rho_F U_0)$ が得られる。ここで、 ω_D は Debye 振動数、 ρ_F は Fermi 準位上の状態密度である。

次にスピン揺らぎによる超伝導について考える。単一軌道 Hubbard 模型に対し RPA を適用すると、有効相互作用は次のように書ける²⁷。

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \begin{cases} \frac{3}{2}U^2\bar{\chi}_{s_z}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') - \frac{1}{2}U^2\bar{\chi}_{\text{charge}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + U & (\text{スピン一重項}) \\ -\frac{1}{2}U^2\bar{\chi}_{s_z}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') - \frac{1}{2}U^2\bar{\chi}_{\text{charge}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') & (\text{スピン三重項}) \end{cases}. \quad (97)$$

スピン一重項超伝導を考えると、スピン揺らぎが大きければ、 $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \sim \frac{3}{2}U^2\chi^s(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ と近似できる。このとき、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は明らかに正であるから、超伝導ギャップに波数依存性がない s 波超伝導²⁸ は解でない。具体的に、2次元正方格子の単一軌道 Hubbard 模型を考えると、half-filling 近傍において $\chi^s(\mathbf{q})$ は $\mathbf{q} = \mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ でピーク構造を持っていた。このとき線形化ギャップ方程式を満たすためには、 $\Delta(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) < 0$ のように、超伝導ギャップが波数空間上で符号反転を伴う必要があることが分かるだろう (図 13 参照)。

²⁶ 超伝導ギャップの周波数依存性が重要となる強結合の場合は考えない。奇周波数超伝導では周波数依存性が本質的に重要である [107–109]。

²⁷ これは RPA という近似の結果である。一般に、粒子-粒子散乱の既約パーテックスのうち完全既約パーテックスを除いた部分は、粒子-正孔散乱の既約パーテックスと可約パーテックスを用いて書き直すことができる。これは parquet 方程式と呼ばれる [110–112]。

²⁸ 超伝導対称性は s 波、 d 波などと表現されることが多く、本節もそれに倣っている。しかし、多極子同様、本来は点群の既約表現で分類されるべきものであることに注意する [53, 54, 105, 106]。例えば、点群 C_{4v} では、スピン三重項超伝導は全て Γ_5 表現であり、 p 波や f 波などは対称性の観点からは区別できない。文献によっては、Fermi 面上に存在する超伝導ギャップのノード数に従って、 p 波、 f 波、... などと区別しているものもある。もちろん、Fermi 面上における超伝導ギャップのノード数は物理量の温度依存性などに大きく影響するという点では重要であるが、この呼び方はやや紛らわしい。なぜなら、複数の非連結 Fermi 面が存在する場合は、超伝導ギャップの対称性が s 波 (Γ_1) でない場合でも、波数空間上の Fermi 面以外の場所で符号反転を行って、Fermi 面上で同符号となることがあるためである [113–115]。

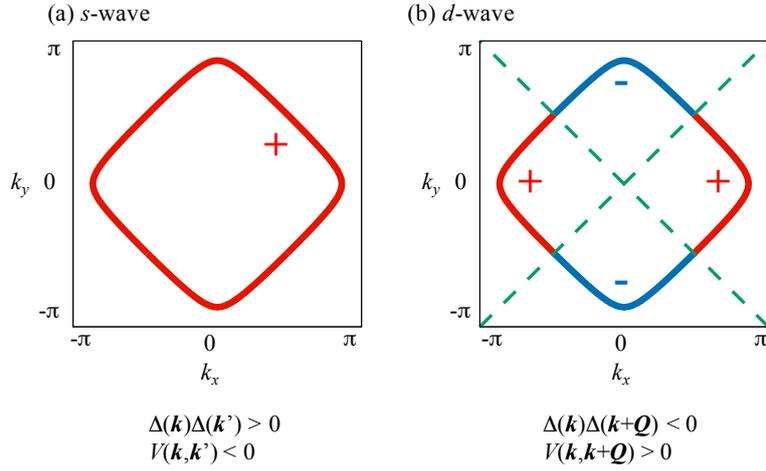


図 13: 超伝導ギャップの模式図。+, - はギャップ関数の Fermi 面上での符号を表す。

議論を進めるために、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ に波数依存性がある場合の超伝導転移温度 T_{sc} の表式を導出なしに与えておく。

$$T_{sc} = 1.13\omega_c \exp\left(-\frac{1}{|\lambda_{sc}|}\right), \quad (98)$$

$$\lambda_{sc} = \frac{\int_{FS} \frac{d\mathbf{k}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|} \int_{FS} \frac{d\mathbf{k}'}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}'}|} \Delta(\mathbf{k}) V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}')}{\int_{FS} \frac{d\mathbf{k}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|} \Delta(\mathbf{k}) \Delta(\mathbf{k})} < 0. \quad (99)$$

ここで、 ω_c はペア散乱のエネルギー領域を特徴付けるカットオフ周波数で、フォノン機構の場合には、 ω_c はフォノンの振動数程度、スピン揺らぎ機構の場合にはスピン揺らぎのエネルギースケール T_0 などと関係する量である。また、 $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ は Fermi 速度、 $\int_{FS} d\mathbf{k} \dots$ は Fermi 面上での積分であることを注意する。 $\Delta(\mathbf{k})$ や $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ の波数依存性を無視すれば、よく知られた s 波超伝導に対する T_{sc} の表式が得られることは簡単に確認できる。この表式から、 λ_{sc} が負で、絶対値が最大となるような超伝導状態が実現することが分かるだろう。単一軌道 Hubbard 模型のように、 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ のスピン揺らぎが強い場合には、 $d_{x^2-y^2}$ 波の超伝導が最大の T_{sc} を与えることが予想される。実際、2次元正方格子上の単一軌道 Hubbard 模型を適当な近似の範囲で解くと、 $d_{x^2-y^2}$ 波が最大の T_{sc} を与えることが確認できる。

3.5.1 多軌道模型における揺らぎと超伝導

多軌道模型の場合、BCS 理論の範囲で線形化ギャップ方程式、 T_{sc} の表式は次のように与えられる。

$$\Delta_{\nu}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\nu'} \frac{\tanh\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}'\nu'} - \mu}{2T_{sc}}\right)}{2(\varepsilon_{\mathbf{k}'\nu'} - \mu)} V_{\nu\nu'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta_{\nu'}(\mathbf{k}'), \quad (100)$$

$$T_{sc} = 1.13\omega_c \exp\left(-\frac{1}{|\lambda_{sc}|}\right), \quad (101)$$

$$\lambda_{sc} = \frac{\sum'_{\nu\nu'} \int_{FS_{\nu}} \frac{d\mathbf{k}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}\nu}|} \int_{FS_{\nu'}} \frac{d\mathbf{k}'}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}'\nu'}|} \Delta_{\nu}(\mathbf{k}) V_{\nu\nu'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta_{\nu'}(\mathbf{k}')}{\sum'_{\nu} \int_{FS_{\nu}} \frac{d\mathbf{k}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}\nu}|} \Delta_{\nu}(\mathbf{k}) \Delta_{\nu}(\mathbf{k})}. \quad (102)$$

\sum'_{ν} は Fermi 面を作っているバンドのみについて和を取ることを表し、 $\int_{FS_{\nu}} d\mathbf{k} \dots$ はバンド ν が構成する Fermi 面上での積分を表す。尚、バンド間の電子ペアは無視した。一般に Fermi 面が複数存在する場合は、同一 Fermi 面内の散乱だけでなく Fermi 面間の散乱もクーパ対の引力に寄与する。

RPA の範囲でギャップ方程式をもう少し詳しく解析してみる。まず、ギャップ方程式を軌道表示で書き直すと以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\xi\xi'}(\mathbf{k}) &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\nu'} \sum_{\{\xi_i\}} \frac{\tanh\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}'\nu'} - \mu}{2T_c}\right)}{2(\varepsilon_{\mathbf{k}'\nu'} - \mu)} \\ &\times U_{\xi_1\nu'}^*(\mathbf{k}') U_{\xi_2\nu'}^*(-\mathbf{k}') U_{\xi_3\nu'}(\mathbf{k}') U_{\xi_4\nu'}(-\mathbf{k}') V_{\xi_3\xi\xi'\xi_4}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta_{\xi_1\xi_2}(\mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (103)$$

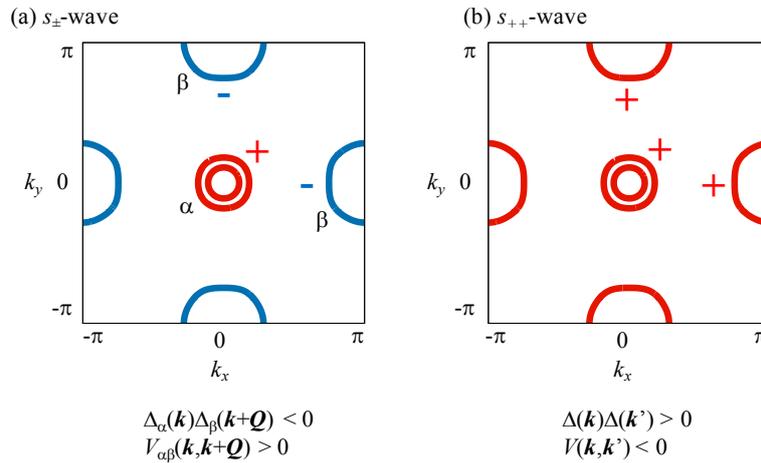


図 14: 鉄系超伝導における超伝導ギャップの模式図。+, - はギャップ関数の Fermi 面上での符号を表す。

RPA の場合、軌道表示の有効相互作用 $V_{\xi_1 \xi_2 \xi_3 \xi_4}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ は \mathbf{k} , \mathbf{k}' の差にしか依らない²⁹。簡単のため、スピン軌道相互作用を無視し、スピン空間に SU(2) 対称性があるとする。RPA の範囲で軌道表示の有効相互作用は式 (92) と同様の行列表示で次のように与えられる。

$$\hat{V}(\mathbf{q}) = \begin{cases} \frac{3}{2} \hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)} \hat{\chi}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)} - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)} \hat{\chi}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)} + \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)} - \hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)}) & \text{(スピン一重項)} \\ -\frac{1}{2} \hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)} \hat{\chi}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)} - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)} \hat{\chi}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)} + \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}^{\uparrow\downarrow, (0)} + \hat{\Gamma}^{\uparrow\uparrow, (0)}) & \text{(スピン三重項)} \end{cases} \quad (104)$$

これまで述べてきた通り、 $\hat{\chi}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q})$ や $\hat{\chi}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q})$ に多極子揺らぎの情報が含まれている。鉄系超伝導を例にとってスピン一重項超伝導について述べる。鉄系超伝導体の Fermi 面は図 14 のような形状をしている。 $\mathbf{Q}_1 = (\pi, 0)$ や $\mathbf{Q}_2 = (0, \pi)$ のスピン揺らぎが大きいとき、 Γ 点近傍の Fermi 面と X 点 $(\pi, 0)$ 、Y 点 $(0, \pi)$ 近傍の Fermi 面間の散乱は $V(\mathbf{Q}_1)$, $V(\mathbf{Q}_2) > 0$ であるため、ギャップ関数が符号反転を起こして拡張型の s 波超伝導 (s_{\pm} 波超伝導) が実現する (図 14(a) 参照) [115–117]。一方、電気四極子揺らぎが成長すると $\hat{\chi}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q})$ が大きくなる傾向があるため $\hat{V}(\mathbf{q})$ が波数空間のほとんど全体で引力的になり、ギャップ関数の符号反転を伴わない通常の s 波超伝導が実現する (図 14(b) 参照) [118, 119]。さらに、複数の揺らぎの競合・協調によって多彩な超伝導ギャップ関数が実現する可能性が最近の研究から明らかになりつつある³⁰ [120–124]。

このように、軌道自由度を考慮することにより、様々な多極子揺らぎを媒介とした超伝導が可能となる。Sr₂RuO₄ のスピン三重項超伝導や重い電子系超伝導の発現機構として高次の多極子揺らぎや価数揺らぎの可能性が指摘されており [42, 125–128]、実験で検証ができれば面白いと思う。また、軌道自由度を無視した Volovik-Gor'kov や Sigrist-Ueda が行った超伝導の分類 [53, 54] を拡張し、軌道の持つ対称性も考慮した超伝導対称性の分類が最近行われた [129]。その結果によれば、軌道自由度の効果により、従来の分類にはない対称性の超伝導状態が可能であることが示されており、大変興味深い。

3.6 最近の研究：第一原理計算と模型計算の融合

近年、第一原理電子状態計算と模型計算を融合させたアプローチが一つの主流となっているので本小節で紹介したい。

d 電子系や f 電子系における磁性や超伝導を議論するには物質の持っている特徴 (結晶構造、原子の種類・数、…) を取り入れつつ、電子相関効果を正しく扱う必要がある。密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算 (DFT 計算) は、物質の持っている特徴を精度良く取り入れることができると考えられているが、一体近似であるため多体効果が正しく取り込まれていないという欠点がある。これを改善するには電子相関効果を取り込まなければならないが、DFT 計算は数 Ry という広いエネルギー領域の Hilbert 空間を扱っており、同程度のエネルギー領域で電子相関効果を考慮することは計算コストの問題から事実上不可能である。そこで、DFT 計算に基づき、Fermi 準位から数 eV 程度の低エネルギー領域を記述する有効タイトバインディング模型を構築し、この有効模型に電子相関効果を正しく取り入れて解くというアプローチが近年大きな発展を見せている [82, 130–135]。有効模型構築には、最局在 Wannier 関数 (MLWF : Maximally

²⁹ バンド表示にすると式 (68) で見たように $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ の関数では書けない。

³⁰ 軌道自由度を考慮した模型では、対称性から要請されるノードとは別に、偶発的 (accidental) なノードが比較的頻繁に現れる。実際に模型を解かなければこのノード位置は分からないが、Fermi 面上で軌道の重みが入り変わるような場所に現れやすい傾向がある。

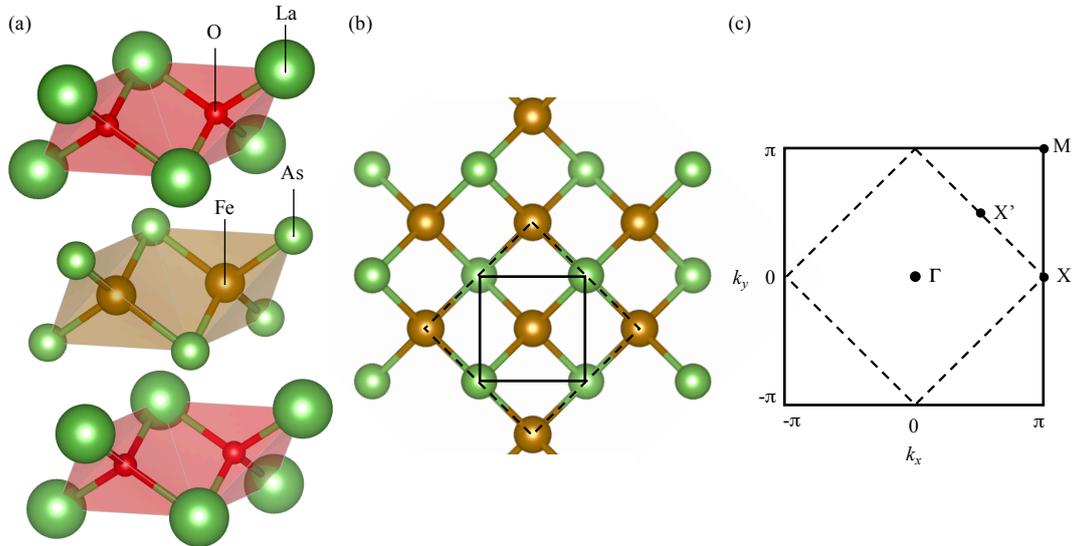


図 15: (a) LaFeAsO の結晶構造。(b) FeAs 面。破線は結晶学的ユニットセル、実線は有効模型 (図 16 参照) におけるユニットセルを表す。(c) 第 1 Brillouin 域。破線、実線は (b) のユニットセルと対応する。

Localized Wannier Function) 法を用いることが多く [136–139]、原理的にはほとんど曖昧さなくタイトバインディング模型のパラメータが得られる³¹。

以下では、具体的な応用例として、鉄系超伝導体と URu₂Si₂ を取り上げる。

3.6.1 鉄系超伝導体

細野らによって発見された鉄系超伝導体はその高い転移温度と物質群の豊かさから非常に注目され、盛んに研究されている [140–143]。この物質の特徴の一つとして、反強磁性秩序よりも高い温度で構造相転移が実現するという事実があり、スピン・ネマティック秩序 [144–146] や強制的四極子秩序の可能性が指摘され [92, 118, 119, 124, 147–150]、軌道自由度を含む現実的な模型に基づく研究が多くなされている。

Fermi エネルギー近傍の電子構造の詳細が超伝導のギャップ構造に対して重要であることは、鉄系超伝導体の発見以前から認識されており、実際、タイトバインディング模型のパラメータを DFT 計算の結果をなるべく再現するように決める事はこれまでも行われていた。しかしながら、 d 電子系の超伝導体は電子構造があまり複雑でないものが多く、比較的単純なタイトバインディング模型で電子構造を良く再現できることが多かったため、第一原理計算との融合というようなことはあまり強調されてこなかった。例えば、銅酸化物高温超伝導体では、単一軌道模型で 3 次近接程度まで遷移積分を考慮すれば、大体の電子構造は再現できる。また、Sr₂RuO₄ では軌道の数が 3 軌道に増えるものの、次近接程度までの遷移積分で DFT 計算の結果と良い一致が見られる [51, 74, 93, 125]。Co 酸化物超伝導体 Na_xCoO₂ は少し難しいが、O の p 軌道まで含めれば少ないパラメータで DFT 計算とほとんど変わらない Fermi 面が得られることが知られている [87, 151]。他方、鉄系超伝導体は、電子構造の複雑さのため、タイトバインディング模型のパラメータが多くなり、簡単にフィッティングすることはできない。

鉄系超伝導体 LaFeAsO の結晶構造と Brillouin 域を図 15 に示す。層状の構造をしており、2 次元性が強く、FeAs 面が主に伝導を担っていると考えられる。As³⁻ イオンは Fe 原子の周りに四面体配位していることから、八面体配位の場合より結晶場分裂は小さくなり、複雑な電子構造となることが予想される。実際、図 16 (a) の DFT 計算により得られたエネルギーバンドを見てみると、Fermi 準位近傍で Fe-3d 軌道に由来する 10 本のバンドが複雑に絡まり合っている様子が分かる。尚、Fermi 準位近傍に位置するバンドが 5 本ではなく 10 本なのは、結晶学的ユニットセル内に Fe 原子が 2 つ含まれるためである (図 15 (b) 参照)。このような複雑なエネルギーバンドを再現するタイトバインディング模型を手作業で作るのはかなり困難であるが、MLWF 法では簡単に実行できる。Kuroki らが MLWF 法によって得たタイトバインディング模型のエネルギーバンドを図 16 (a) に実線で示すが [115]、Fermi 準位近傍の電子構造はほとんど完璧に再現されている³²。

³¹ 任意性がないという意味ではない。エネルギー領域や Wannier 関数の数、初期軌道などは目的に合わせて各自が設定する必要がある。

³² 参考文献 [115] には、MLWF 法で得たタイトバインディング模型の遷移積分の内、 $|t| \geq 0.01\text{eV}$ のものが 5 次近接まで記載されている。ここで

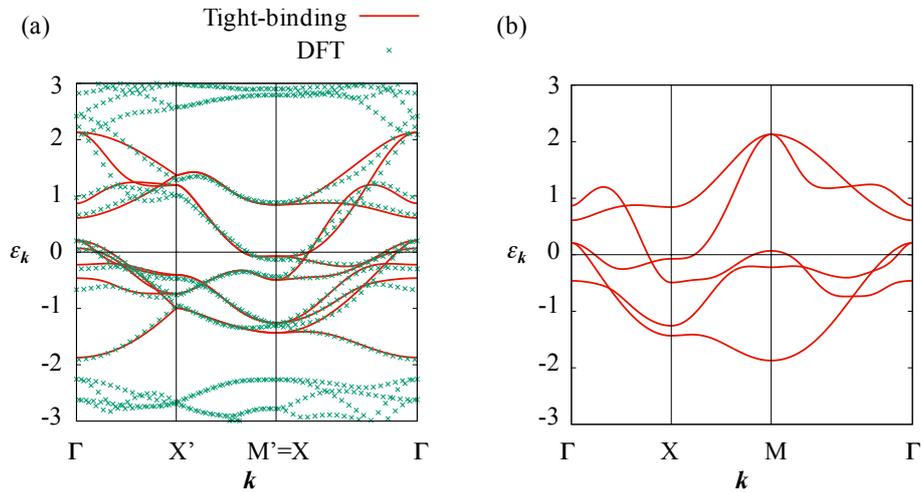


図 16: (a) LaFeAsO のエネルギーバンド。実線は有効模型、シンボルはバンド計算による結果をそれぞれ表す。(b) unfold したエネルギーバンド。

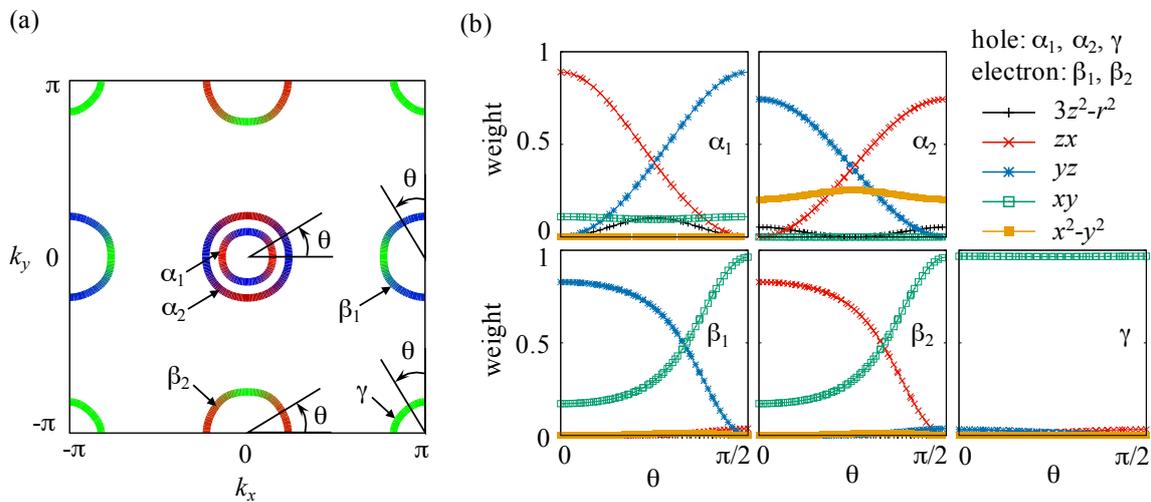


図 17: (a) 有効模型の Fermi 面。赤色、青色、緑色は zx , yz , xy 軌道がそれぞれ主成分であることを示す。(b) Fermi 面における各軌道の重み。

また、有効模型を構築したことにより、ユニットセルを有効的に小さくし、エネルギーバンドを”unfold”することができることも利点の一つだろう [115,152-154]。図 16 (b) に示されるように有効的なユニットセルでは 5 軌道模型となり、電子構造がより簡単になっているように見える。以降、unfold された 5 軌道模型を扱う。

図 17 (a) に示した Fermi 面を見て分かる通り $\mathbf{Q}_1 = (\pi, 0)$, $\mathbf{Q}_2 = (0, \pi)$ のネスティングがあるため、対応する波数で感受率にピークが現れることが予想される。また、5 軌道を考慮したことにより、各軌道の重みの分布は複雑になっている (図 17 (b) 参照)。Fermi 面は主に xy , zx , yz 軌道から構成されており、これらの軌道が多極子応答や超伝導発現において主要な役割を担うと考えられる。超伝導に関する節でも述べたが、RPA の範囲ではスピン揺らぎが最も大きくなり、 s_{\pm} 波超伝導が現れる [115-117,120,121]。尚、ここで注意すべき点としては、通常の磁気双極子揺らぎに寄与する成分 $\chi_{\ell\ell'\ell''\ell'''}^{\uparrow\downarrow}$ のみでは、超伝導相関があまり大きくならないことである [117,121]。すなわち、高次の磁気多極子に相当する揺らぎが超伝導相関を増強しているとも見られる [117,121]。一方、Aslamazov-Larkin 型のバーテックス補正項や [92,122,123] 電子・格子相互作用 [118]、軌道依存のサイト間クーロン相互作用 [124] を取り入れると電気四極子揺らぎが発達し、 s_{++} 波超伝導を引き起こす。いずれの場合も軌道自由度は重要な役割を果たしていると言えるが、構造相転移や超伝導の発現機構は未だ十分には解明されておらず、今後の実験、理論のさらなる進展が望まれる。

は、参考文献に記載のあるパラメータのみ考慮している。そのため、有効模型と DFT 計算によって得られたエネルギーバンドに差が生じている。この差異のため、 (π, π) 近傍に存在するホール面が電子ドーピングに対して些か強固に残る。参考文献 [115] のように MLWF 法で得られたパラメータを小さいものまで含めて全て用いると DFT 計算結果との一致はさらに良くなる。

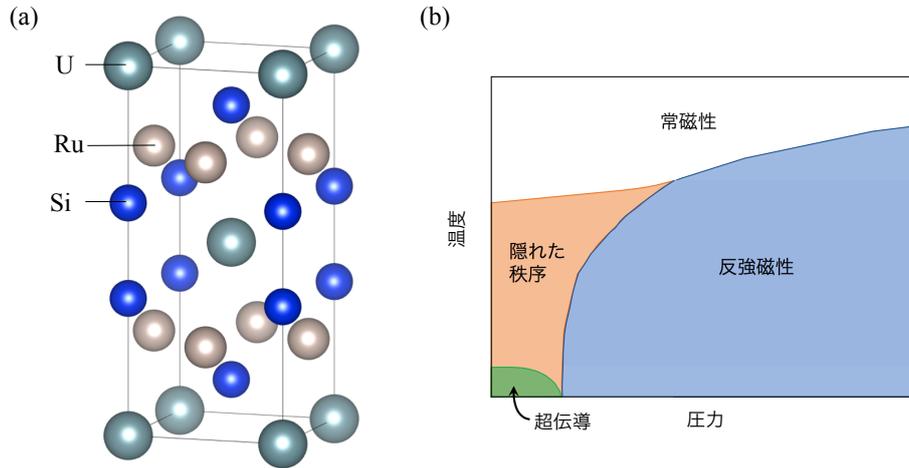


図 18: (a) URu₂Si₂ の結晶構造。(b) URu₂Si₂ の圧力-温度相図の模式図 [161]。

3.6.2 URu₂Si₂

f 電子系における多極子秩序や揺らぎの理論はこれまで局在描像に基づくものがほとんどであったが、最近、第一原理計算から多極子に関する情報を引き出す試みが行われた [155]。希土類、アクチノイド系では局在的な性格と遍歴的な性格の両面が電子状態に現れ [156, 157]、そのために多彩な物性を示す。URu₂Si₂ における「隠れた秩序」はその典型だろう [157–162]。URu₂Si₂ は高圧下では、通常の反強磁性秩序を示す一方、常圧下で起こる相転移の秩序変数は未だ同定されておらず「隠れた秩序」として多くの研究者の注目を集めている [図 18 参照]。局在描像の観点からは、電気四極子秩序 [163–166]、磁気八極子秩序 [167, 168]、電気十六極子秩序 [169–171] など多くのシナリオが提案されている。最近、Ikeda らは隠れた秩序に対して遍歴描像からアプローチし、磁気三十二極子秩序という高次多極子秩序の可能性を指摘した [155]。以下ではこのシナリオが得られる背景について簡単に紹介する。

図 19 (a) に第一原理計算に基づく有効模型の Fermi 面を示す。大きなスピン軌道相互作用によって $j = 7/2$ の状態は $j = 5/2$ の状態よりも 1eV 程度高いエネルギーを持っているため、Fermi 面はほとんど $j = 5/2$ の状態によって構成されている。Fermi 面は複数存在するが、サイズの大きい Fermi 面は Γ 点周りの外側と Z 点周りの外側に位置しており、これらが多極子応答の性質に重要となる。前者は Fermi 面全体が $j_z = \pm 5/2$ 成分でほとんど構成されており、後者は Fermi 面の少なくとも一部では $j_z = \pm 5/2$ の成分が支配的である。この Fermi 面間に $\mathbf{Q}_c = (0, 0, 1)$ のネスティングがあるため³³、幾つかの多極子感受率は $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_c$ でピークを持つことになる。

電子相関効果を RPA を超えて取り入れることで得られた相図が図 19 (b) で、パラメータによって磁気三十二極子秩序と磁気双極子秩序のどちらかが実現する。これらは、先述した Fermi 面上の軌道の重みからある程度直感的に理解することができる。サイズの大きい Fermi 面を主に構成するのは $j_z = \pm 5/2$ 成分であるため、これら 2 状態で張られる擬スピン空間を考え対応するパウリ行列を $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ とする [図 19 (c) 参照]。秩序変数は $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ で特徴づけることができ、 σ_z は対角行列なので通常の磁気双極子秩序を表す。一方、 σ_x, σ_y は非対角項に値を持つ行列であるため、角運動量を ± 5 変化させる演算子、すなわち磁気三十二極子に対応している。この擬スピン空間での異方性が弱ければ、 σ_x, σ_y と σ_z で表現される秩序が拮抗することになり、図 19 (b) のような相図が得られるものと考えられる。

以上は、磁気三十二極子という高次多極子が遍歴描像から出発しても記述できることを示しており、大変非自明で、魅力的な結果だと思う。また、磁気異方性がバーテックス補正項によって増大し、実験との一致が良くなるという点も興味深い。しかしながら、この理論ではエネルギースケールを 10 倍程度過大評価している点が問題の一つで、強相関効果に対する磁気三十二極子秩序の安定性に関する検証が必要であろう。また、実験の圧力-温度相図と図 19 (b) との整合性から言えば、圧力によって Hund 結合の値が変化しなければならないが、これは非自明であり、今後の進展に期待したい。

URu₂Si₂ の隠れた秩序は、遍歴・局在の二重性も相まって [156, 157]、最も難しい問題の一つである。最近でも超音波実験や Raman 散乱で興味深い結果が得られている [172, 173]。理論の進展によって、これらの結果も含めて統一的に実験事実を説明できることが望まれる。

³³ 図 18(a) に示されるような体心正方格子なので、基本並進ベクトルを $\mathbf{t}_1 = \frac{1}{2}(ae_x + ae_y + ce_z)$, $\mathbf{t}_2 = \frac{1}{2}(-ae_x + ae_y + ce_z)$, $\mathbf{t}_3 = \frac{1}{2}(ae_x - ae_y + ce_z)$ などとすると、対応する逆格子ベクトルは $\mathbf{K}_1 = 2\pi(\frac{1}{a}e_x + \frac{1}{a}e_y)$, $\mathbf{K}_2 = 2\pi(-\frac{1}{a}e_x + \frac{1}{c}e_z)$, $\mathbf{K}_3 = 2\pi(-\frac{1}{a}e_y + \frac{1}{c}e_z)$ となる。ネスティングベクトルは、 $\mathbf{Q}_c = \frac{\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 + \mathbf{K}_3}{2} = \frac{2\pi}{c}e_z$ と表現される。尚、 $\frac{\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2 + \mathbf{K}_3}{2} = \frac{2\pi}{a}e_x$ などは $\frac{2\pi}{c}e_z$ と等価な波数であるため、文献によって $\mathbf{Q}_c = (1, 0, 0)$ と書いてあるものもあれば $\mathbf{Q}_c = (0, 0, 1)$ と書いてあるものもある。

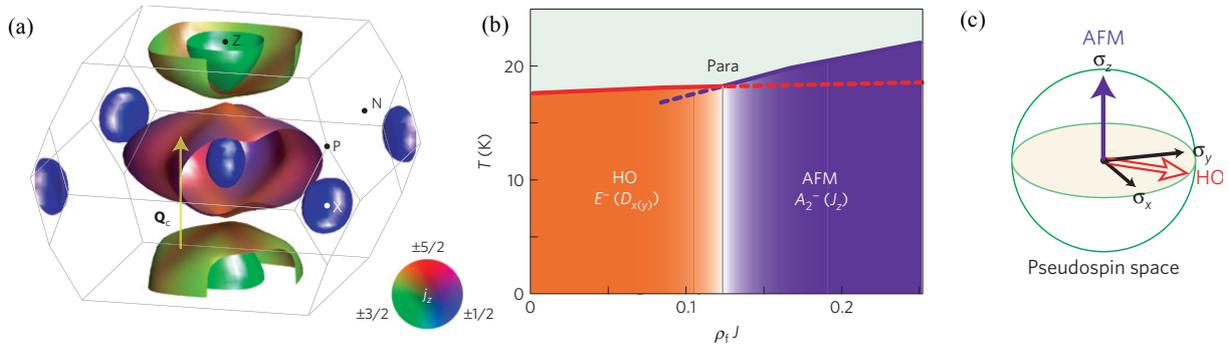


図 19: (a) URu_2Si_2 の Fermi 面。(b) RPA に Maki-Thompson 型のバーテックス補正を取り入れることにより得られる相図。横軸は Hund 結合。(c) $j_z = \pm 5/2$ によって張られる擬スピン空間の模式図。Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature Physics] [155], copyright (2012).

4 おわりに

f 電子系では強いスピン軌道相互作用とクーロン相互作用によって、通常の磁気双極子や電荷 (電気単極子) とは独立な自由度である高次の多極子モーメントが低温で大きく揺らいだり秩序化する現象がしばしば見られる。これら多極子の物理は多くの研究者の興味を引きつけることになり、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ や充填スクッテルダイト化合物などに対して集中的な研究がなされた。その結果、主に局在描像の立場から理解が大きく進むとともに、新奇な多極子物性のさらなる探索を促すことになった。近年では、非磁性 Γ_3 基底状態を持つ $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ 系や $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ 系が発見され、四極子近藤効果 (2 チャンネル近藤効果) やエキゾチック超伝導の舞台として注目を集めている。また、多極子概念の拡張が進み、磁気四極子などの奇パリティ多極子やトロイダル秩序、クラスター多極子も近年の話題の一つとなっている [174–176]。

一方、多極子自由度の遍歴的側面の理解についても少しずつ理解が進んでいる。現実的な多軌道遍歴模型の構築と平均場近似、RPA の範囲での解析によって、1 体の電子構造に含まれる多極子の情報を拾うことができるようになった。しかし、RPA の範囲では、現実的な相互作用パラメータに対して磁気多極子相関が電気多極子相関をほとんど上回ってしまう点や磁化率の異方性が正しく得られないといった大きな問題点がある。これらの問題点を改善するには 1 体近似を超えて電子相関効果を取り込む必要があり、そのような試みも徐々に行われてはいるものの、まだ発展途上の段階である。

まとまりのない文章になってしまいましたが、本稿が多極子の研究において多少でも役に立てば幸いです。

謝辞

本稿執筆に当たり多くのことをご教示頂いた楠瀬博明准教授に深謝致します。また、大野義章、山川洋一、山田武見、石塚淳 (敬称略) との鉄系超伝導体に関する議論が本稿執筆に役立ちました。各氏に感謝の意を表します。最後に、「J-Physics 若手夏の学校」世話人の方々に感謝申し上げます。

付録

A 密度波の対称性

密度波の対称性について具体例を通して議論する [52]。以下、 $\mathbf{Q} = (\pi, 0), (0, \pi), (\pi, \pi)$ のいずれかであるとし、秩序変数の形状因子のスピン部分は単位行列で書けるものとする。

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \equiv \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma} \rangle, \quad (105)$$

とおき、上式両辺の複素共役をとる。

$$\Phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle. \quad (106)$$

今考えている秩序ベクトル \mathbf{Q} は、 $2\mathbf{Q} = \text{逆格子ベクトル}$ を満たすため、

$$\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+2\mathbf{Q}\sigma} \rangle = \Phi(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \mathbf{Q}), \quad (107)$$

となる。よって、

$$\Phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \Phi(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \mathbf{Q}). \quad (108)$$

- $d_{x^2-y^2}$ 波 DW [$\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$]

$$f_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \tilde{f}_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{Q})(\cos k_x - \cos k_y), \quad (109)$$

とおくと、式 (108) より、

$$\tilde{f}_{\Gamma_{3,1}}^*(\mathbf{Q})(\cos k_x - \cos k_y) = \tilde{f}_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{Q})[\cos(k_x + \pi) - \cos(k_y + \pi)] = -\tilde{f}_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{Q})(\cos k_x - \cos k_y). \quad (110)$$

上式から $\tilde{f}_{\Gamma_{3,1}}^*(\mathbf{Q}) = -\tilde{f}_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{Q})$ となるため $f_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q})$ は純虚数である。よって、適当な規格化を行えば基底関数は次のように書ける。

$$f_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \frac{i}{\sqrt{2}}(\cos k_x - \cos k_y). \quad (111)$$

時間反転操作 \mathcal{T} に対して $i \rightarrow -i$, $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ のように変換することに注意すると、基底関数は $\mathcal{T}: f_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \rightarrow -f_{\Gamma_{3,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q})$ と変換するため、時間反転に対して奇であることが分かる。

- p_x 波 DW (1) [$\mathbf{Q} = (\pi, 0)$]

$d_{x^2-y^2}$ 波 DW [$\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$] と全く同様の議論を行えば良い。

$$f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{Q}) \sin k_x, \quad (112)$$

とおくと、式 (108) より、

$$\tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}^*(\mathbf{Q}) \sin k_x = \tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{Q}) \sin(k_x + \pi) = -\tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{Q}) \sin k_x. \quad (113)$$

上式から $\tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}^*(\mathbf{Q}) = -\tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{Q})$ となるため $f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q})$ は純虚数である。よって、

$$f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = i \sin k_x. \quad (114)$$

時間反転操作に対して基底関数は $\mathcal{T}: f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \rightarrow f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q})$ と変換するため、時間反転に対して偶。

- p_x 波 DW (2) [$\mathbf{Q} = (0, \pi)$]

p_x 波 DW (1) [$\mathbf{Q} = (\pi, 0)$] とは異なり、

$$\tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}^*(\mathbf{Q}) \sin k_x = \tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{Q}) \sin k_x, \quad (115)$$

となる。上式から $\tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}^*(\mathbf{Q}) = \tilde{f}_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{Q})$ が成り立つため $f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q})$ は実数である。よって、

$$f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \sin k_x. \quad (116)$$

時間反転操作 \mathcal{T} に対して基底関数は $\mathcal{T}: f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \rightarrow -f_{\Gamma_{5,1}}(\mathbf{k}, \mathbf{Q})$ と変換するため、時間反転に対して奇。

B 一般化感受率の導出

一般化感受率を次のように定義する。

$$\begin{aligned} \chi_{\xi_1 \xi_2 \xi_3 \xi_4}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} i\theta(t) \langle [c_{\mathbf{k}\xi_1}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\xi_2}(t), c_{\mathbf{k}'\xi_4}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\xi_3}] \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\{\nu_i\}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} i\theta(t) \underbrace{\langle [a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}(t), a_{\mathbf{k}'\nu_4}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_3}] \rangle}_{F_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, t)} \\ &\times U_{\xi_1 \nu_1}^*(\mathbf{k}) U_{\xi_2 \nu_2}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) U_{\xi_3 \nu_3}(\mathbf{k}' - \mathbf{q}) U_{\xi_4 \nu_4}^*(\mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (117)$$

まず、 $F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, t)$ を t で偏微分する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, t) &= i\delta(t) \langle [a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}(t), a_{\mathbf{k}'\nu_4}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_3}] \rangle \\ &+ i\theta(t) \langle [\frac{\partial}{\partial t} (a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}(t)), a_{\mathbf{k}'\nu_4}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_3}] \rangle \\ &= i\delta(t) \langle [a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}, a_{\mathbf{k}'\nu_4}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_3}] \rangle \\ &- \theta(t) \langle [e^{iHt} [H, a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}] e^{-iHt}, a_{\mathbf{k}'\nu_4}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_3}] \rangle. \end{aligned} \quad (118)$$

式 (118) 第 1 項は交換関係、

$$[a_1^\dagger a_2, a_3^\dagger a_4] = a_1^\dagger a_4 \delta_{2,3} - a_3^\dagger a_2 \delta_{1,4}, \quad (119)$$

を利用して次のように計算できる。

$$\begin{aligned} i\delta(t) (\langle a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_3} \rangle \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\nu_2, \nu_4} - \langle a_{\mathbf{k}'\nu_4}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} \rangle \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\nu_1, \nu_3}) \\ = i\delta(t) \{f(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} - \mu)\} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\nu_2, \nu_4} \delta_{\nu_1, \nu_3}. \end{aligned} \quad (120)$$

式 (118) 第 2 項にある H との交換関係は、

$$[H, a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}] = [H_0, a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}] + [H_{\text{int}}, a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}], \quad (121)$$

のように H_0 と H_{int} に分けられる。以下相互作用がない場合を考える。相互作用がない場合、 H_0 との交換関係のみ計算すれば良い。

$$[H_0, a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}] = \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\nu'} \varepsilon_{\mathbf{k}'\nu'} [a_{\mathbf{k}'\nu'}^\dagger a_{\mathbf{k}\nu'}, a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}] = (\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}) a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}. \quad (122)$$

式 (118) にこれらを代入する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, t) &= i\delta(t) \{f(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} - \mu)\} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\nu_2, \nu_4} \delta_{\nu_1, \nu_3} \\ &- \theta(t) (\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}) \langle [a_{\mathbf{k}\nu_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}(t), a_{\mathbf{k}'\nu_4}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\nu_3}] \rangle \\ &= i\delta(t) \{f(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} - \mu)\} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\nu_2, \nu_4} \delta_{\nu_1, \nu_3} \\ &+ i(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}) F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, t). \end{aligned} \quad (123)$$

$F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, t)$ のフーリエ成分表示、

$$F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t + \eta t} F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \omega), \quad (124)$$

を利用して、

$$\begin{aligned} -i(\omega + i\eta) F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \omega) &= i \{f(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} - \mu)\} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\nu_2, \nu_4} \delta_{\nu_1, \nu_3} \\ &+ i(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2}) F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \omega), \end{aligned} \quad (125)$$

となる。 $F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \omega)$ について解けば、

$$F_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \omega) = -\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} - \mu)}{\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} + i\eta} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\nu_2, \nu_4} \delta_{\nu_1, \nu_3}, \quad (126)$$

と求まる。よって、

$$\chi_{\xi_1\xi_2\xi_3\xi_4}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu\nu'} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}\nu_1} - \mu) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu_2} - \mu)}{\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}\nu} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} + i\eta} U_{\xi_1\nu}^*(\mathbf{k}) U_{\xi_2\nu'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) U_{\xi_3\nu}(\mathbf{k}) U_{\xi_4\nu'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}). \quad (127)$$

参考文献

本稿の性質上レビューや日本語の解説を積極的に引用するようにしました。そのような事情に加えて私の不勉強のため、以下の文献は網羅的なものとはなっていませんがご容赦下さい。

- [1] 椎名亮輔, 「 f 電子系における多重極モーメント —CeB₆ の相図を巡って—」, 物性研究 **70**, 332 (1998).
- [2] 世良正文, 「軌道自由度がもたらす奇妙な相転移 —CeB₆ を例として—」, 固体物理 **35**, 229 (2000).
- [3] 半澤克郎, 「CeB₆ の軌道状態と超微細相互作用の起源」, 固体物理 **36**, 459 (2001).
- [4] 椎名亮輔, 「 f 電子系の相転移 —多極子モーメント、対称性、揺らぎ—」, スクッテルダイト若手夏の学校講義ノート (2006).
- [5] 久保勝規, 「多極子秩序の微視的理論」, スクッテルダイト若手夏の学校講義ノート (2006).
- [6] 根本祐一, 「超音波による四極子感受率と強相関量子系の多彩な物性」, スクッテルダイト若手夏の学校講義ノート (2006).
- [7] 松村武, 「共鳴 X 線散乱 — f 電子系化合物における多極子秩序の観測—」, スクッテルダイト若手夏の学校講義ノート (2006).
- [8] 楠瀬博明, 倉本義夫, 「磁気八極子秩序 — 共鳴 X 線散乱の理論的解析」, 日本物理学会誌 **61**, 766 (2006).
- [9] H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 064710 (2008).
- [10] 酒井治, 菊地淳, 椎名亮輔, 瀧川仁, 「多極子秩序と NMR 測定によるその同定」, 日本物理学会誌 **63**, 427 (2008).
- [11] 椎名亮輔, 「局在 f 電子系における群論と量子多極子—ヘキサボライド、スクッテルダイト、ダイオキサイドの相転移」 固体物理 **43**, 249 (2008).
- [12] Y. Kuramoto, H. Kusunose and A. Kiss, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 072001 (2009).
- [13] 楠瀬博明, 「多極子入門」, 物性研究 **97**, 730 (2012).
- [14] 鬼丸孝博, 「マクロ測定から見た結晶場と多極子自由度～発展「四極子と超伝導の共存」」 物性研究 **97**, 764 (2012).
- [15] 柳澤達也, 「超音波からみた多極子・ラットリング」 物性研究 **97**, 791 (2012).
- [16] 鬼丸孝博, 榊原俊郎, 「カゴ状化合物 Pr₁₋₂-20 系における非クラマース二重項と多彩な相転移現象」, 固体物理 **47**, 565 (2012).
- [17] T. Hotta and K. Ueda, Phys. Rev. B **67**, 104518 (2003).
- [18] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝, 「応用群論」 (裳華房, 1976).
- [19] 上村洗, 菅野暁, 田辺行人, 「配位子場理論とその応用」 (裳華房, 1969).
- [20] M. T. Hutchings, Solid State Phys. **16**, 277 (1965).
- [21] R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1741 (1997).
- [22] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki and T. Takabatake, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 033704 (2010).
- [23] A. Sakai and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 063701 (2011).
- [24] T. Onimaru and H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 082002 (2016).
- [25] J. A. Paixão, C. Detlefs, M. J. Longfield, R. Caciuffo, P. Santini, N. Bernhoeft, J. Rebizant and G. H. Lander, Phys. Rev. Lett. **89**, 187202 (2002).
- [26] H. Kusunose and Y. Kuramoto, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3139 (2005).
- [27] D. Mannix, Y. Tanaka, D. Carbone, N. Bernhoeft and S. Kunii, Phys. Rev. Lett. **95**, 117206 (2005).
- [28] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, N. Aso, M. Sera and F. Iga, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 093702 (2007).

- [29] R. Shiina, O. Sakai and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 094702 (2007).
- [30] Y. Kuramoto, J. Otsuki, A. Kiss and H. Kusunose, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **160**, 134 (2005).
- [31] T. Takimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 034714 (2006).
- [32] S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis and A. P. Mackenzie, *Science* **294**, 329 (2001).
- [33] K. Kitagawa, K. Ishida, R. S. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127001 (2005).
- [34] R. A. Borzi, S. A. Grigera, J. Farrell, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno and A. P. Mackenzie, *Science* **315**, 214 (2007).
- [35] A. P. Mackenzie, J. A. N. Bruin, R. A. Borzi, A. W. Rost and S. A. Grigera, *Physica C* **481**, 207 (2012).
- [36] C. Honerkamp, *Phys. Rev. B* **72**, 115103 (2005).
- [37] H. Yamase and A. A. Katanin, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073706 (2007).
- [38] Y. Yoshioka and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 023707 (2012).
- [39] S. Raghu, A. Paramakanti, E.-A. Kim, R. A. Borzi, S. A. Grigera, A. P. Mackenzie and S. A. Kivelson, *Phys. Rev. B* **79**, 214402 (2009).
- [40] W.-C. Lee and C. Wu, *Phys. Rev. B* **80**, 104438 (2009).
- [41] Y. Ohno, M. Tsuchiizu, S. Onari and H. Kontani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 013707 (2013).
- [42] M. Tsuchiizu, Y. Ohno, S. Onari and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 057003 (2013).
- [43] W. Lo, W.-C. Lee and P. W. Phillips, *Europhys. Lett.* **101**, 50007 (2013).
- [44] T. Hitomi and Y. Yanase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 114704 (2014).
- [45] H. H. Chen and P. M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1383 (1971).
- [46] A. F. Andreev and I. A. Grishchuk, *Sov. Phys. JETP* **60**, 267 (1984).
- [47] I. J. Pomeranchuk, *Sov. Phys. JETP* **8**, 361 (1958).
- [48] H. Yamase and H. Kohno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 332 (2000).
- [49] H. Yamase and H. Kohno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2151 (2000).
- [50] C. J. Halboth and W. Metzner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5162 (2000).
- [51] T. Nomura and T. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1993 (2002).
- [52] C. Nayak, *Phys. Rev. B* **62**, 4880 (2000).
- [53] G. E. Volovik and L. P. Gor'kov, *JETP Lett.* **39**, 674 (1984).
- [54] M. Sgrist and K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
- [55] P. Fulde and R. A. Ferrell, *Phys. Rev.* **135**, A550 (1964).
- [56] A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov, *Sov. Phys. JETP* **20**, 762 (1965).
- [57] Y. Matsuda and H. Shimahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051005 (2007).
- [58] I. Affleck and J. B. Marston, *Phys. Rev. B* **37**, 3774 (1988).

- [59] H. Ikeda and Y. Ohashi, Phys. Rev. Lett. **81**, 3723 (1998).
- [60] D. I. Khomskii, *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations* (Cambridge University Press, 2010).
- [61] S. Raghu, X.-L. Qi, C. Honerkamp and S.-C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **100**, 156401 (2008).
- [62] V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
- [63] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- [64] 芳田奎, 「磁性 I, II」 (朝倉書店, 1972).
- [65] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer, 1985).
- [66] 川畑有郷, 「電子相関」 (丸善, 1992).
- [67] 斯波弘行, 「固体の電子論」 (丸善, 1996).
- [68] 守谷亨, 「磁性物理学」 (朝倉書店, 2006).
- [69] 上田和夫, 「磁性入門」 (裳華房, 2011).
- [70] H. Kontani, T. Tanaka and K. Yamada, Phys. Rev. B **75**, 184416 (2007).
- [71] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, Nature (London) **372**, 532 (1994).
- [72] A. P. Mackenzie and Y. Maeno: Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).
- [73] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa and K. Ishida, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011009 (2012).
- [74] Y. Yanase and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 673 (2003).
- [75] Y. Yanase, M. Mochizuki and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2568 (2005).
- [76] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
- [77] H. Tang, M. Plihal and D.L. Millsh, J. Magn. Magn. Mater. **187**, 23 (1998).
- [78] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [79] T. Hotta, Rep. Prog. Phys. **69**, 2061 (2006).
- [80] M. E. Coury, S. L. Dudarev, W. M. C. Foulkes, A. P. Horsfield, Pui-Wai Ma and J. S. Spencer, Phys. Rev. B **93**, 075101 (2016).
- [81] F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **70**, 195104 (2004).
- [82] M. Imada and T. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 112001 (2010).
- [83] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1844 (2002).
- [84] T. Takimoto, T. Hotta, T. Maehira and K. Ueda, J. Phys.: Condens. Matter **14**, L369 (2002).
- [85] T. Takimoto, T. Hotta and K. Ueda, Phys. Rev. B **69**, 104504 (2004).
- [86] M. Mochizuki, Y. Yanase and M. Ogata, Phys. Rev. Lett. **94**, 147005 (2005).
- [87] K. Yada and H. Kontani, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2161 (2005).
- [88] K. Held and D. Vollardt, Eur. Phys. J. B **5**, 473 (1998).

- [89] T. Momoi and K. Kubo, Phys. Rev. B **58**, R567 (1998).
- [90] K. Inaba and A. Koga, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 094712 (2007).
- [91] R. Peters, N. Kawakami and T. Pruschke, Phys. Rev. B **83**, 125110 (2011).
- [92] S. Onari and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **109**, 137001 (2012).
- [93] M. Tsuchiizu, Y. Yamakawa, S. Onari, Y. Ohno and H. Kontani, Phys. Rev. B **91**, 155103 (2015).
- [94] J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity* (Benjamin, New York, 1964), 「超伝導の理論」 (丸善プラネット, 2010).
- [95] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, 1975), 「超伝導現象」 (産業図書, 1981), 「超伝導入門上・下」 (吉岡書店, 2004).
- [96] 中嶋貞雄, 「超伝導入門」 (培風館, 1971).
- [97] K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C. M. Varma, Phys. Rev. B **34**, 6554(R) (1986).
- [98] 恒藤敏彦, 「超伝導・超流動」 (岩波書店, 2001).
- [99] 黒木和彦, 青木秀夫, 「超伝導 (多体電子論)」 (東京大学出版会, 1999).
- [100] T. Moriya and K. Ueda, Adv. Phys. **49**, 555 (2000).
- [101] T. Moriya and K. Ueda, Rep. Prog. Phys. **66**, 1 (2003).
- [102] 野村拓司, 「 Sr_2RuO_4 におけるスピン三重項 p -波超伝導の理論」 物性研究 **79**, 663 (2003).
- [103] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta and K. Yamada, Phys. Rep. **387**, 1 (2003).
- [104] 青木秀夫, 「超伝導入門」 (裳華房, 2009).
- [105] 柳瀬陽一, 「強相関電子系の異方的超伝導:BCS 理論からエキゾチック超伝導へ」 物性研究 **97**, 824 (2012).
- [106] 柳瀬陽一, 「エキゾチック超伝導ミニマム」 物性研究 Vol. 3 No. 3, 033206 (2014).
- [107] V. L. Berezinskii, JETP Lett. **20**, 287 (1974).
- [108] 伏屋雄紀, 三宅和正, 「けったいな超伝導をもとめて」 生産と技術 **63**, 84 (2011).
- [109] 星野晋太郎, 楠瀬博明, 「奇周波数超伝導 — 同時刻で消える奇妙なペア —」 日本物理学会誌 **71**, 27 (2016).
- [110] I. Ya. Pomeranchuk, V. V. Sudakov and K. A. Ter-Martirosyan, Phys. Rev. **103**, 784 (1956).
- [111] K. Ter-Martirosyan, Phys. Rev. **111**, 948 (1958).
- [112] N. E. Bickers, Chapter 6 in *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons* edited by D. Senechal, A. Tremblay and C. Bourbonnais, (Springer-Verlag, New York, 2004).
- [113] K. Kuroki and R. Arita, Phys. Rev. B **64**, 024501 (2001).
- [114] K. Kuroki, Y. Tanaka and R. Arita, Phys. Rev. B **71**, 024506 (2005).
- [115] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [116] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M.H. Du, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- [117] H. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 123707 (2008).
- [118] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).

- [119] Y. Yanagi, Y. Yamakawa and Y. Ōno, Phys. Rev. B **81**, 054518 (2010).
- [120] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita and H. Aoki, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).
- [121] H. Ikeda, R. Arita and J. Kuneš, Phys. Rev. B **81**, 054502 (2010).
- [122] T. Saito, S. Onari, Y. Yamakawa, H. Kontani, S. V. Borisenko and V. B. Zabolotnyy, Phys. Rev. B **90**, 035102 (2014).
- [123] S. Onari, Y. Yamakawa and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **112**, 187001 (2014).
- [124] T. Yamada, J. Ishizuka and Y. Ōno, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 043704 (2014).
- [125] T. Takimoto, Phys. Rev. B **62**, R14641 (2000).
- [126] Y. Onishi and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3955 (2000).
- [127] K. Miyake, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 125201 (2007).
- [128] H. Ikeda, M.-T. Suzuki and R. Arita, Phys. Rev. Lett. **114**, 147003 (2015).
- [129] T. Nomoto, K. Hattori and H. Ikeda, Phys. Rev. B **94**, 174513 (2016).
- [130] 今田正俊, 「第一原理計算手法による強相関電子系の電子状態の解明 (その 1) 概観」 固体物理 **46**, 351 (2011).
- [131] 三宅隆, 今田正俊, 「第一原理計算手法による強相関電子系の電子状態の解明 (その 2) 相関の強い電子系のための第一原理計算手法とその展開」 固体物理 **46**, 499 (2011).
- [132] 今田正俊, 三宅隆, 「第一原理計算手法による強相関電子系の電子状態の解明 (その 3) 有効模型へ」 固体物理 **47**, 113 (2012).
- [133] 今田正俊, 三宅隆, 「第一原理計算手法による強相関電子系の電子状態の解明 (その 4) ダウンフォールディングの吟味とその精緻化」 固体物理 **47**, 469 (2012).
- [134] 今田正俊, 三宅隆, 「第一原理計算手法による強相関電子系の電子状態の解明 (その 5) 低エネルギーソルバー I」 固体物理 **48**, 515 (2013).
- [135] 今田正俊, 「第一原理計算手法による強相関電子系の電子状態の解明 (その 6) 低エネルギーソルバー II」 固体物理 **49**, 473 (2014).
- [136] N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
- [137] I. Souza, N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001).
- [138] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza and D. Vanderbilt, Rev. Mod. Phys. **84**, 1419 (2012).
- [139] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y. S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt and N. Marzari, Comput. Phys. Commun. **185**, 2309 (2014).
- [140] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [141] D. C. Johnston, Adv. Phys. **59**, 803 (2010).
- [142] *Iron-Based Superconductivity (Springer Series in Materials Science)* edited by P. D. Johnston, G. Xu and W.-G. Yin, (Springer, 2015).
- [143] H. Hosono and K. Kuroki, Physica C **514**, 399 (2015).
- [144] C. Xu, M. Müller and S. Sachdev, Phys. Rev. B **78**, 020501(R) (2008).
- [145] C. Fang, H. Yao, W.-F. Tsai, J. P. Hu and S. A. Kivelson, Phys. Rev. B **77**, 224509 (2008).

- [146] R. M. Fernandes, L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat and J. Schmalian, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 157003 (2010).
- [147] F. Krüger, S. Kumar, J. Zaanen and J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **79**, 054504 (2009).
- [148] C.-C. Lee, W.-G. Yin and W. Ku, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 267001 (2009).
- [149] T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 073702 (2011).
- [150] M. Yoshizawa, D. Kimura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima and S. Uchida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024604 (2012).
- [151] Y. Ōno, *Physica C* **460-462**, 1047 (2007).
- [152] T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 044705 (2010).
- [153] W. Ku, T. Berlijn and C.-C. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 216401 (2010).
- [154] M. Tomić, H. O. Jeschke and R. Valentí, *Phys. Rev. B* **90**, 195121 (2014).
- [155] H. Ikeda, M.-T. Suzuki, R. Arita, T. Takimoto, T. Shibauchi and Y. Matsuda, *Nat. Phys.* **8**, 528 (2012).
- [156] 倉本義夫, 「重い電子の遍歴・局在二重性格」, *日本物理学会誌* **46**, 98 (1991).
- [157] 楠瀬博明, 播磨尚朝, 「遍歴・局在双対性における多極子の秩序」, *固体物理* **47**, 681 (2012).
- [158] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van der Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2727 (1985).
- [159] M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel and M. S. Torikachvili, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 185 (1986).
- [160] W. Schlabitz, J. Baumann, R. Pollit, U. Rauchschwalbe, H.M. Mayer, U. Ahlheim and C. D. Bredl, *Z. Phys. B* **62**, 171 (1986).
- [161] E. Hassinger, G. Knebel, K. Izawa, P. Lejay, B. Salce and J. Flouquet, *Phys. Rev. B* **77**, 115117 (2008).
- [162] J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1301 (2011).
- [163] P. Santini and G. Amoretti, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1027 (1994).
- [164] F. J. Ohkawa and H. Shimizu, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, L519 (1999).
- [165] H. Harima, K. Miyake and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 033705 (2010).
- [166] P. Thalmeier and T. Takimoto, *Phys. Rev. B* **83**, 165110 (2011).
- [167] A. Kiss and P. Fazekas, *Phys. Rev. B* **71**, 054415 (2005).
- [168] K. Hanzawa and N. Watanabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, L419 (2005).
- [169] K. Haule and G. Kotliar, *Nat. Phys.* **5**, 796 (2009).
- [170] K. Haule and G. Kotliar, *Europhys. Lett.* **89**, 57006 (2010).
- [171] H. Kusunose and H. Harima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084702 (2011).
- [172] T. Yanagisawa, S. Mombetsu, H. Hidaka, H. Amitsuka, M. Akatsu, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, K. Huang and M. B. Maple, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 013601 (2013).
- [173] H. H. Kung, R. E. Baumbach, E. D. Bauer, V. K. Thorsmolle, W. L. Zhang, K. Haule, J. A. Mydosh and G. Blumberg, *Science* **347**, 1339 (2015).

- [174] N. A. Spaldin, M. Fiebig and M. Mostovoy, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434203 (2008).
- [175] 速水賢, 楠瀬博明, 求幸年, 「遍歴電子系における自発的な空間反転対称性の破れ — 非従来型多極子秩序とスピン・バレー分裂、非対角応答 —」, *固体物理* **50**, 217 (2015).
- [176] M.-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi and R. Arita, arXiv:1611.0604.